



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ  
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## Διηλεκτρικές Ιδιότητες Υλικών

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μαρία Δ. Αθανασοπούλου

Αθήνα, Δεκέμβριος 2012





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ  
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## Διηλεκτρικές Ιδιότητες Υλικών

### ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μαρία Δ. Αθανασοπούλου

**Συμβουλευτική Επιτροπή :** Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος  
Παναγιώτα Βασιλείου  
Περικλής Μπούρκας

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή στις 7 Δεκεμβρίου 2012.

.....  
Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Παναγιώτα Βασιλείου  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....  
Περικλής Μπούρκας  
Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Κωνσταντίνος  
Καραγιαννόπουλος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Νικόλαος Ουζούνογλου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Μιρτάτ Μπουρουσιάν  
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Ανδρέας Ανδρεόπουλος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2012

.....  
Μαρία Δ. Αθανασοπούλου

Διδάκτωρ Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Μαρία Δ. Αθανασοπούλου, 2012.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή αποτελείται από δύο μέρη: το πρώτο αφορά στη μελέτη της επίδρασης των συνθηκών του περιβάλλοντος στις διηλεκτρικές ιδιότητες επιλεγμένων στερεών, υγρών και πολυμερών διηλεκτρικών υλικών, ενώ το δεύτερο μέρος αφορά στη μελέτη συνθηκών ηλεκτροχημικής παρασκευής και θερμικής κατεργασίας ημιαγωγίων υμενίων CdSe.

Τα στερεά ιοντικά διηλεκτρικά υλικά ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) που επιλεγθήκαν χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή κονιάς σχηματίζοντας μείγματα ποικίλης σύστασης, τα οποία στη συνέχεια μορφοποιήθηκαν σε στερεά δείγματα και υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία σχηματίζοντας κεραμικά υλικά. Μελετάται η εξάρτηση των διηλεκτρικών μεγεθών από τη σύσταση και τη μορφολογία του δείγματος, το βαθμό της θερμικής κατεργασίας και τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, υγρασία). Προτείνεται η κατασκευή υλικών με υψηλές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς και χαμηλές απώλειες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μικροηλεκτρονικές και τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές.

Από τα υγρά διηλεκτρικά επελέγη το μονωτικό λάδι που έχει ευρεία χρήση σε ηλεκτρολογικούς εξοπλισμούς, με σημαντικότερη τη χρήση του στους μετασχηματιστές. Μελετάται η διηλεκτρική συμπεριφορά του διηλεκτρικού υγρού (ορυκτέλαιο) μετά τη προσθήκη νανο-σωματιδίων χαμηλής συγκέντρωσης. Σκοπός είναι ο έλεγχος της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του ελαίου και η αντιστροφή πιθανών αρνητικών φαινομένων γήρανσης εξαιτίας παραπροϊόντων.

Από την κατηγορία των πολυμερών επελέγη το διαξονικά προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο (BOPP). Μελετήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητές του, μετά από επαναλαμβανόμενη έκθεση σε περιβάλλον υπεριωδών ακτινών (UV) και υγρασίας.

Σκοπός του δεύτερου μέρους αυτής της διατριβής είναι η δημιουργία λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου και η μελέτη των ηλεκτρικών και μορφολογικών ιδιοτήτων των εναποτιθέμενων υμενίων. Οι παράγοντες που διαφοροποιούνται είναι: η θερμοκρασία διαλύματος, η επιφάνεια του υποστρώματος (οξείδωση νικελίου), η παρουσία αζώτου κατά την ηλεκτρόλυση και η θερμική επεξεργασία των παραχθέντων δοκιμίων παρουσία αζώτου. Η κάθε κατεργασία μελετάται πως επηρεάζει την κρυστάλλωση του παραγόμενου υμενίου CdSe, τις ανορθωτικές του ιδιότητες καθώς και την μορφολογία της επιφάνειας. Τέλος συνιστάται η μέθοδος σύμφωνα με την οποία παρατηρήθηκαν τα πιο ενδεδειγμένα αποτελέσματα έτσι ώστε ο παραγομένος ημιαγωγός να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοβολταϊκή μετατροπή.

## ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Οξείδιο Τιτανίου, ανατάσης, ρουτίλιο, μετασχηματισμοί φάσης, διηλεκτρικά, πολυμερή, ηλεκτρικές ιδιότητες, διηλεκτρική πόλωση, υγρασία, φαινόμενα διασύνδεσης, νανοδιηλεκτρικά, νανορευστά, μόνωση ελαίου, μέτρηση διηλεκτρικής σταθεράς, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, βουρτσίτης CdSe, II-VI ημιαγωγοί, δίοδος Schottky, νικέλιο, λεπτά υμένια, ανόπτηση.



## **ABSTRACT**

The present thesis consists of two parts: the first one refers to the study of the affection of the environmental conditions to the dielectric properties of selected solid, liquid and polymer materials, while the second part refers to the study of the electrodeposition of CdSe films and how they are affected due to the change of various parameters.

The chosen solid dielectric materials ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) are used in the form of cement, molding blends of different composition, which, in turn, were shaped in solid samples and submitted in thermal processing in order to form ceramic materials. The study exploits the dependence of the dielectric values on the composition and the structure morphology of each sample, the degree of the thermal processing as well as the environmental conditions (temperature, moisture). The construction of high  $k$  – low loss materials is proposed for micro-electronic and telecom applications.

The insulating oil, which has an extended use in electrical equipment and most important, the power transformers, has been chosen as liquid dielectric material. The dielectric behavior of the dielectric liquid (mineral oil) enriched with low concentration nano-materials is studied. Scope of the study is the monitoring of the dielectric behavior of the oil and the reversal of possible negative aging phenomena due to byproducts.

The biaxially oriented polypropylene (BOPP) has been chosen as dielectric polymer. The induced changes on complex permittivity after applying UV/condensation cycles were investigated.

Scope of the second part of this thesis is the development of CdSe thin films on nickel substrate and the study of the electrical and structure properties of the samples. The factors that have been differentiated are: temperature of the solution, the surface of the substrate (oxidation of nickel), the presence of nitrogen during the electroplating and the thermal processing of the produced samples during the presence of nitrogen. Each processing has been studied in order to determine affects at the crystallization of the produced CdSe films, its rectifying properties and its surface morphology. The last part of the work is to propose the most applicable processing method where the most appropriate results occurred in order the produced semiconductor to be used in photovoltaic applications.

## **KEYWORDS**

Titanium oxide, anatase, rutile, phase transformations, Dielectrics, Polymers, Electrical Properties, composite insulation, dielectric polarization; humidity; interface phenomena, nanodielectrics; nanofluid; oil insulation; Permittivity measurement, Electrodeposition, wurtzite CdSe, II-VI semiconductors, Schottky diode, nickel, thin films, annealing.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη διάρκεια των διδακτορικών μου σπουδών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ κ. Κωνσταντίνο Δέρβο για τη ξεχωριστή στήριξη του κατά τη διάρκεια όλων αυτών των χρόνων. Χάρη στη συνεχή μας επαφή πάνω σε ζητήματα ακαδημαϊκά μπόρεσα να αναπτύξω την ερευνητική αυτή προσπάθεια. Η δική του συμβολή στο συναφές επιστημονικό πεδίο αποτελούσε πάντα κίνητρο και έμπνευση κάθε προσπάθειας μου ενώ η καθοδήγησή του και οι πολύτιμες συμβουλές του ήταν καθοριστικές για την επιτυχή κατάληξη της ερευνητικής μου δραστηριότητας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ κα. Παναγιώτα Βασιλείου, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την πολύτιμη επιστημονική της συμβολή καθώς και για τη διαρκή επίβλεψη και συνεργασία σε όλα τα στάδια της έρευνας και της συγγραφής αυτής της διατριβής.

Ευχαριστώ πολύ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ηλεκτροτεχνικών Υλικών αλλά και Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, και ιδιαίτερα τον Δρ. Θοδωρή Αργυρόπουλο, τον Δρ. Ιωάννη Μέργο και την Δρ. Jelica Novakovic για τις πολύτιμες συμβουλές τους και το κλίμα συνεργασίας, το οποίο υπήρξε δομικό και ιδανικό και αποτέλεσε μοχλό και μέσο για να ανταπεξέλθω στις ανάγκες μιας τέτοιας ερευνητικής προσπάθειας καθώς και όλους τους φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής τους εργασίας, η συμβολή ορισμένων από αυτών στην παρούσα έρευνα ήταν αποφασιστική.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύζυγό μου Τάσο για την αμέριστη συμπαράστασή του όλα αυτά τα χρόνια, τα παιδιά μου Φένια και Δημήτρη που απέκτησα στο διάστημα αυτό, αλλά και τους γονείς μου για την υποστήριξή τους.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΜΕΡΟΣ Α

<b>ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ</b> .....	1
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b> .....	3
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	3
1.2 ΥΛΙΚΑ LOW-K, LOW LOSS.....	4
1.3 ΥΛΙΚΑ HIGH-K, LOW LOSS .....	7
1.4 ΣΚΟΠΟΣ .....	14
1.5 ΤΑ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ.....	15
1.5.1 Κεραμικά υλικά .....	15
1.5.2 Πολυμερή υλικά .....	17
1.5.3 Ηλεκτρομονωτικά έλαια .....	18
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	19
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b> .....	21
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	21
2.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ.....	22
2.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων .....	22
2.2.2 Σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα ( $\epsilon_r$ ).....	22
2.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς.....	23
2.2.4 Εφαπτομένη απωλειών .....	24
2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	25
2.3.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες μονωτικών υλικών.....	25
2.3.2 Ειδική αγωγιμότητα όγκου ( $\sigma$ ) & ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα ( $\sigma_s$ ) .....	26
2.3.3 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά.....	26
2.3.4 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών.....	27
2.3.5 Μηχανισμοί πόλωσης.....	28
2.4 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	31
2.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό .....	31
2.4.2 Σύγκριση σειριακού και παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος.....	33
2.4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	34
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	36
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b> .....	37
3.1 ΓΕΝΙΚΑ .....	39
3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ .....	40
3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	43
3.3.1 Προετοιμασία του υλικού.....	43
3.3.2 Μορφοποίηση του υλικού.....	43
3.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	47
3.4.1 Θερμικές Ιδιότητες .....	47
3.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες .....	49
3.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	49
3.5.1 Κεραμικά υλικά .....	49
3.5.2 Κεραμικά υλικά για πυκνωτές.....	50
3.5.3 Κεραμικοί ημιαγωγοί.....	51
3.5.4 Κεραμικά και πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.....	52

3.5.5	Γυαλιά .....	53
3.6	ΥΛΙΚΟ ΠΡΟΣ ΜΕΛΕΤΗ: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO <sub>2</sub> ).....	54
3.6.1	Γενικά.....	54
3.6.2	Κρυσταλλική δομή.....	54
3.6.3	Ιδιότητες του TiO <sub>2</sub> .....	58
3.6.3.1	Φυσικές ιδιότητες.....	58
3.6.3.2	Μηχανικές ιδιότητες.....	59
3.6.3.3	Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	59
3.6.4	Εφαρμογές.....	59
3.6.4.1	Εμπορικές εφαρμογές.....	59
3.6.4.2	Ηλεκτρονικές εφαρμογές.....	60
3.6.5	Βιομηχανική Παραγωγή.....	69
3.6.5.1	Διαδικασία θεικών.....	69
3.6.5.2	Διαδικασία χλωριόντων.....	69
3.7	ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ: ΤΡΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) & ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΛΙΘΙΟ (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	71
3.7.1	Τριοξείδιο του Αλουμινίου (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-Γενικά.....	71
3.7.1.1	Πηγές-Παρασκευή.....	72
3.7.1.1.1	Διεργασία Bayer.....	72
3.7.1.1.2	Πυρο-γενετική διαδικασία.....	73
3.7.1.1.3	Μέθοδος Repiakoﬀ.....	73
3.7.1.1.4	Μέθοδος αργίλων.....	74
3.7.1.1.5	Χημική Διεργασία.....	74
3.7.1.2	Κρυσταλλική δομή.....	74
3.7.1.3	Τύποι Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ιδιότητες.....	75
3.7.1.3.1	α-Αλουμίνα.....	75
3.7.1.3.2	β-Αλουμίνα.....	77
3.7.1.3.3	γ-Αλουμίνα.....	78
3.7.1.4	Εμπορικοί τύποι αλούμινας.....	79
3.7.1.5	Εφαρμογές Αλούμινας.....	81
3.7.1.5.1	Εφαρμογές σχετιζόμενες με την σκληρότητα.....	81
3.7.1.5.2	Εφαρμογές σχετιζόμενες με την θερμική αντοχή.....	82
3.7.1.5.3	Εφαρμογές σχετιζόμενες με την ηλεκτρική μόνωση.....	82
3.7.1.5.4	Χημικές εφαρμογές.....	82
3.7.1.5.5	Εφαρμογές στη Βιοϊατρική.....	83
3.7.1.5.6	Διάφορες εφαρμογές.....	83
3.7.1.5.7	Ακτίνες Laser (Laser τύπου Ruby).....	83
3.7.2	Ανθρακικό Λίθιο (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )- Γενικά.....	84
3.7.2.1	Χρήσεις.....	85
3.7.2.2	Ιδιότητες του Li.....	86
3.7.2.3	Παρασκευή.....	87
3.7.2.4	Ενώσεις του Λιθίου.....	88
3.8	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	91
3.8.1	Διαμόρφωση του υπό εξέταση υλικού – Οξείδιο του τιτανίου (TiO <sub>2</sub> ).....	91
3.8.2	Ανάμειξη με τριοξείδιο του αλουμινίου (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) & με ανθρακικό λίθιο (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	91
3.8.3	Μορφοποίηση του υλικού - Κατασκευή δισκίων.....	92
3.8.4	Θερμική κατεργασία των δισκίων.....	96
3.8.5	Όργανα παρασκευής και χαρακτηρισμού των κεραμικών υλικών.....	96
3.8.5.1	Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170 (MB1).....	96
3.8.5.2	Σύστημα Κενού.....	97
3.8.5.3	Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων Χ Siemens 5000 (XRD).....	98
3.8.5.4	HP 4284A Precision LCR Meter (γέφυρα μέτρησης LCR).....	100

3.8.5.5 HP 16451B Dielectric Test Fixture (Κελί μετρήσεων) .....	101
3.8.5.6 Scanning Electron Microscopy (SEM) .....	102
3.8.6 Διαδικασία των διηλεκτρικών μετρήσεων .....	102
3.8.7 Θερμική επεξεργασία δειγμάτων. Μετρήσεις & Αποτελέσματα.....	105
3.8.7.1 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στην κρυσταλλική δομή του $TiO_2$ .....	105
3.8.7.2 Αποτελέσματα: Καθαρό $TiO_2$ .....	106
3.8.7.2.1 Χαρακτηρισμός XRD .....	106
3.8.7.2.2 Απεικόνιση με SEM .....	107
3.8.7.3 Αποτελέσματα: Μείγμα $TiO_2-Al_2O_3$ .....	108
3.8.7.3.1 Χαρακτηρισμός XRD.....	108
3.8.7.3.2 Απεικόνιση με SEM .....	109
3.8.7.4 Αποτελέσματα: Μείγμα $TiO_2-Li_2O$ .....	110
3.8.7.4.1 Χαρακτηρισμός XRD.....	110
3.8.7.4.2 Απεικόνιση με SEM .....	112
3.8.8 Μεταβολές στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του $TiO_2$ .....	112
3.8.8.1 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του $TiO_2$ .....	112
3.8.8.2 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του μείγματος $TiO_2$ με $Al_2O_3$ σε περιεκτικότητα 5% κ.β.....	114
3.8.8.3 Επίδραση προσμίξεων στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του $TiO_2$ .....	115
3.8.9 Επίδραση υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες των κεραμικών δισκίων.....	120
3.8.9.1 Υγρά δείγματα .....	121
3.8.9.2 Στερεά δείγματα σε υγρό περιβάλλον.....	126
3.8.9.3 Επίδραση υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμών $TiO_2$ .....	127
3.8.9.4 Επίδραση υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμών $Al_2O_3$ .....	131
<b>ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ</b> .....	135
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	136
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (BOPP)</b> .....	139
4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ.....	139
4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΟΝΩΤΙΚΟΥ. ....	142
4.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΩΣ ΜΟΝΩΤΙΚΟΥ ΑΓΩΓΩΝ .....	155
4.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΩΣ ΜΟΝΩΤΙΚΟΥ ΠΥΚΝΩΤΩΝ.....	159
4.4.1 Πυκνωτές αποθηκεύσεως ενέργειας για εφαρμογές λέιζερ υψηλής ισχύος... ..	159
4.4.2 Διόρθωση συντελεστού ισχύος.....	160
4.4.3 Ευέλικτα συστήματα μεταφοράς (Flexible AC Transmission Systems).....	161
4.4.4 Διατάξεις ηλεκτρονικών ισχύος & συστήματα ελέγχου ηλεκτρικών μηχανών. ....	161
4.4.5 Φίλτρα για εφαρμογές ισχύος. ....	162
4.4.6 Πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές πολυπροπυλενίου.....	163
4.5 ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	165
4.5.1 Επεξεργασία δοκιμών.....	165
4.5.2 Διηλεκτρικός χαρακτηρισμός υμενίων BOPP .....	169
4.5.3 Ερμηνεία και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων .....	171
4.5.4 Εφαρμογές και μελλοντικές εξελίξεις .....	173
<b>ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ</b> .....	174
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	175
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ</b> .....	177
5.1 ΜΟΝΩΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ .....	178

5.1.1	Γενικά.....	178
5.1.2	Προέλευση και παραγωγή μονωτικών .....	180
5.1.2.1	Αργό πετρέλαιο.....	180
5.1.2.2	Παραγωγή μονωτικών λαδιών.....	181
5.1.3	Είδη μονωτικών λαδιών.....	183
5.1.3.1	Ορυκτέλαια.....	183
5.1.3.2	Έλαια που περιέχουν PCBs.....	183
5.1.3.3	Άλλα ηλεκτρομονωτικά έλαια .....	186
5.1.3.3.1	Υγροί εστέρες.....	186
5.1.3.3.2	Υγρά σιλικόνης.....	186
5.1.3.3.3	Φυτικά έλαια .....	187
5.1.4	Μηχανισμοί διάσπασης μονωτικών.....	190
5.1.5	Χρήσεις μονωτικών λαδιών .....	194
5.1.5.1	Μετασχηματιστές .....	194
5.1.5.1.1	Δομή μετασχηματιστή.....	195
5.1.5.1.2	Βασικά κατασκευαστικά μέρη μετασχηματιστή ισχύος λαδιού .....	198
5.1.5.1.3	Χρόνος ζωής μετασχηματιστή .....	202
5.1.5.1.4	Επίδραση γήρανσης του λαδιού στη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά..	203
5.1.5.2	Διακόπτες μέσης και υψηλής .....	204
5.1.5.3	Πυκνωτές.....	206
5.1.5.4	Καλώδια.....	207
5.1.5.5	Μονωτήρες διέλευσης.....	210
5.1.6	Έλεγχος ποιότητας των ηλεκτρομονωτικών ελαίων.....	211
5.1.6.1	Φυσικοχημικοί έλεγχοι.....	211
5.2	ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	216
5.2.1	Διηλεκτρικά νανορευστά .....	217
5.2.2	Υλικά προσμίξεων.....	219
5.2.2.1	Οξείδιο του χαλκού (II).....	219
5.2.2.2	Οξείδιο του χαλκού (I).....	221
5.2.2.3	Οξείδιο του σιδήρου (III) .....	222
5.2.3	Όργανα και διατάξεις ηλεκτρικών μετρήσεων .....	224
5.2.4	Προετοιμασία δειγμάτων .....	226
5.2.4.1	Ανάμειξη πρώτων υλών.....	227
5.2.5	Πειραματική διαδικασία.....	228
5.2.5.1	Παράμετροι διηλεκτρικών μετρήσεων .....	229
5.2.5.2	Μοντελοποίηση διηλεκτρικού.....	230
5.2.6	Πειραματικές μετρήσεις- Αποτελέσματα .....	232
5.2.6.1	Διηλεκτρικές ιδιότητες παραφινέλαιου.....	232
5.2.6.2	Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου - CuO.....	234
5.2.6.3	Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου - Cu <sub>2</sub> O.....	239
5.2.6.4	Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	241
5.2.6.5	Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου - Cu <sub>2</sub> O - CuO .....	245
5.2.6.6	Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου - Cu <sub>2</sub> O - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	248
5.2.6.7	Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου - Cu <sub>2</sub> O -CuO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	250
5.3	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	252
	<b>ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ .....</b>	<b>253</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>254</b>

## ΜΕΡΟΣ Β

<b>ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΓΙΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ</b> .....	257
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	259
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ</b> .....	261
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	261
1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΚΑΙ ΟΠΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ .....	262
1.3 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ .....	264
1.4 ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ FERMI - DIRAC .....	265
1.5 ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ .....	267
1.6 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ .....	268
1.7 ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΕΣΗ ΦΟΡΕΩΝ .....	271
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΠΑΦΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ: Η ΔΙΟΔΟΣ SCHOTTKY</b> .....	277
2.1 ΓΕΝΙΚΑ .....	277
2.2 ΔΙΟΔΟΣ SCHOTTKY .....	277
2.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ .....	283
2.4 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΔΙΟΔΩΝ SCHOTTKY .....	284
2.5 ΗΛΙΑΚΟ ΚΥΤΤΑΡΟ ΜΕ ΕΝΩΣΗ SCHOTTKY .....	285
2.6 ΩΜΙΚΕΣ ΕΠΑΦΕΣ .....	288
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ</b> .....	291
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	291
3.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ .....	292
3.3 Η ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ .....	293
3.4 Η ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΦΩΤΟΡΕΥΜΑΤΟΣ .....	296
3.5 ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΚΥΚΛΩΜΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ .....	297
3.6 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ .....	299
3.7 ΣΥΓΚΡΟΤΗΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ .....	301
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ CDSE ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ</b> .....	303
4.1 ΚΑΔΜΙΟ .....	304
4.2 ΣΕΛΗΝΙΟ .....	305
4.3 ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟ ΚΑΔΜΙΟ .....	306
4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ .....	307
4.5 ΝΙΚΕΛΙΟ .....	310
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b> .....	313
5.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ - ΡΟΤΟΡΑΣ ΜΕ ΡΥΘΜΙΣΤΗ ΣΤΡΟΦΩΝ .....	315
5.2 ΚΥΚΛΟΦΟΡΗΤΗΣ .....	316
5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ .....	316
5.4 ΔΙΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ .....	317
5.5 ΦΟΥΡΝΟΣ NABERTHERM HTC 03/15 ΜΕ ΕΛΕΓΚΤΗ B170 .....	318
5.6 ΔΙΑΤΑΞΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ .....	319
5.7 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ .....	321
5.8 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΛΟΥΤΡΟΥ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $CdSO_4$ - $SeO_2$ .....	323
5.9 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X SIEMENS 5000 (XRD) .....	324
5.10 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) .....	325

5.11 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	327
5.12 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	329
5.12.1 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε δοκίμια νικελίου.....	329
5.12.2 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε δοκίμια νικελίου τα οποία έχουν υποστεί οξείδωση.....	335
5.12.3 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε περιβάλλον αζώτου (N <sub>2</sub> ) σε δοκίμια νικελίου.....	339
5.12.4 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε δοκίμια νικελίου μετά από θερμική επεξεργασία σε περιβάλλον αζώτου N <sub>2</sub> .....	345
<b>ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ</b> .....	<b>353</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>354</b>

## **ΜΕΡΟΣ Α**

**Διαμόρφωση διηλεκτρικών χαρακτηριστικών των υλικών  
σε συνθήκες περιβάλλοντος**





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στα διηλεκτρικά υλικά

## 1.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο της διατριβής, στο πρώτο μέρος, είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης επιλεγμένων στερεών, υγρών και πολυμερών διηλεκτρικών υλικών με τις συνθήκες του περιβάλλοντος.

Τα διηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται σε όλες τις ηλεκτροτεχνικές εφαρμογές (ενεργειακές, τηλεπικοινωνιακές και ηλεκτρονικές), για την ηλεκτρική μόνωση των αγωγών σε ιδιαίτερα μικρές αποστάσεις, τη σβέση των τόξων ισχύος και την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας. Ανάλογα με την εφαρμογή, επιλέγεται το κατάλληλο διηλεκτρικό με τις επιθυμητές ιδιότητες (διηλεκτρική αντοχή, ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας, αλλά και παράμετροι όπως η μηχανική αντοχή του συστήματος, η προστασία του προσωπικού και των ανθρώπων). Τα υλικά όμως βρίσκονται πάντοτε σε κάποιο περιβάλλον, φυσικό ή τεχνητό, με το οποίο αλληλεπιδρούν. Η αλληλεπίδραση αυτή ενδέχεται να τροποποιήσει τις ιδιότητες του υλικού, άλλοτε προς το καλύτερο (επεξεργασία) και άλλοτε προς το χειρότερο (καταπόνηση). Η επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στα διηλεκτρικά μεγέθη ενός διηλεκτρικού μεταβάλλει την απόκρισή του ενώ μπορεί να επηρεάσει την αξιοπιστία και τη διάρκεια ζωής της διάταξης που το εμπεριέχει. Είναι ακόμη επιθυμητό να προσδιορίζονται οι συνθήκες εκείνες του περιβάλλοντος που δημιουργούν ένα νέο υλικό ή μετατρέπουν ένα ήδη υπάρχον ώστε να αποκτήσει νέες ιδιότητες που το καθιστούν περισσότερο χρήσιμο και ευέλικτο στις εφαρμογές. Συγκεκριμένα, η σχεδίαση υλικών με επιθυμητές τιμές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς (χαμηλής ή υψηλής) και χαμηλές απώλειες αποτελεί σήμερα τεχνολογικό ζήτημα αιχμής, κυρίως στον τομέα της μικροηλεκτρονικής.

Από τα στερεά διηλεκτρικά επελέγησαν ορισμένα ιοντικά υλικά κοκκώδους μορφής (κονίες), τα οποία χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο πεδίο της συχνότητας.

Οι παράμετροι που εξετάζονται είναι το μέγεθος των κόκκων των υλικών, η συμπίεση των κόκκων, η ανάμειξη διαφορετικών υλικών, η μεταβολή των ατμοσφαιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, σχετική υγρασία) και η θερμική κατεργασία, που έχει ως αποτέλεσμα την κεραμοποίηση των υλικών, αλλά και κρυσταλλικές μεταβολές. Διερευνάται η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στα

διηλεκτρικά μεγέθη των υλικών και προσδιορίζονται οι συνθήκες για τις οποίες τα υλικά αποκτούν τις επιθυμητές ιδιότητες για κάθε κατηγορία εφαρμογών όπως είναι τα high-k, low-loss ή τα low-k, low loss.

Από τα υγρά διηλεκτρικά επελέγη το μονωτικό λάδι που έχει ευρεία χρήση σε ηλεκτρολογικούς εξοπλισμούς, με σημαντικότερη τη χρήση του στους μετασχηματιστές. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η προσθήκη ναοκρυστάλλων σε λάδι μετασχηματιστών βελτιώνουν τη διηλεκτρική αντοχή του λαδιού. Η προσθήκη ημιαγωγίων ναοκρυστάλλων προκαλεί πιο αργή διηλεκτρική διάσπαση στο μονωτικό λάδι. Έχει παρατηρηθεί ότι κάποια ημιαγωγά ναοσωματίδια (magnetite) λειτουργούν σαν παγίδες ηλεκτρονίων σε ηλεκτρικά καταπονημένα λάδια μετασχηματιστών, με αποτέλεσμα τα γρήγορα ηλεκτρόνια να μετατρέπονται σε αργά κινούμενα φορτισμένα σωματίδια. Δηλαδή, έχουμε επιβράδυνση της κίνησης του διαρρέοντος φορτίου, κι αυτό εξηγεί το παράδοξο ότι έχουμε ουσιαστικά μεγαλύτερη αντοχή σε ηλεκτρική διάσπαση σε σχέση με το σκέτο λάδι. Το παραπάνω εντείνει το ενδιαφέρον μας για την διηλεκτρική μελέτη λαδιού με προσθήκη ημιαγωγίων ναοκρυστάλλων.

Από την κατηγορία των πολυμερών επελέγη το διαξονικά προσανατολισμένου πολυπροπυλενίου (BOPP). Η ανάγκη για ηλεκτρομονωτικά υλικά με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και χαμηλές απώλειες είναι από τα ζητούμενα τόσο στην τεχνολογία της μικροηλεκτρονικής για κατασκευές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων υπερ-υψηλής πυκνότητας δόμησης που εμπεριέχουν δομές MOSFET, όσο και σε κατασκευές πυκνωτών ισχύος ξηρού τύπου, μέσης (20kV) και υψηλής τάσης (150kV). Σε αυτά τα πλαίσια έγινε προσπάθεια να μελετηθούν οι διηλεκτρικές ιδιότητες του διαξονικά προσανατολισμένου πολυπροπυλενίου (BOPP) μετά από επαναλαμβανόμενη έκθεση σε περιβάλλον υπεριώδων ακτινών (UV) και υγρασίας.

## 1.2 Υλικά low-k, low loss

Ως υλικά low k χαρακτηρίζονται τα υλικά που έχουν διηλεκτρική σταθερά χαμηλότερη από αυτήν του διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), δηλαδή μικρότερη του 3.9. Η σύγκριση αυτή γίνεται γιατί τα low k υλικά έρχονται να αντικαταστήσουν το διοξείδιο του πυριτίου σε μερικές από τις εφαρμογές του, καθώς η μικρότερη διηλεκτρική σταθερά βελτιώνει κάποιες επιθυμητές ιδιότητες.

Οι εφαρμογές των low k υλικών εντοπίζονται στους παρακάτω τομείς:

- Στη μικροηλεκτρονική: χρησιμοποιούνται στα ολοκληρωμένα κυκλώματα (chips) αντικαθιστώντας το SiO<sub>2</sub>, για να μονώσουν τους αγωγούς μεταξύ τους.  
Έχουν συμβάλει σημαντικά στην αύξηση της κλίμακας ολοκλήρωσης κυκλωμάτων, μειώνοντας παράλληλα της απώλειες λειτουργίας. Επίσης, λειτουργούν και ως φράγματα μεταξύ των μεταλλικών αγωγών εμποδίζοντας τη φθορά τους.
- Στους σύγχρονους ανιχνευτές υποατομικών σωματιδίων: Συμβάλλουν στην αύξηση της διακριτικής ικανότητας των ανιχνευτών τύπου wire (drift) chambers, που είναι και οι πιο διαδεδομένοι στους μεγάλους σύγχρονους επιταχυντές. Σ' αυτού του είδους της εφαρμογές γίνεται εκτεταμένη έρευνα για υλικά low k που να αντέχουν παράλληλα σε μεγάλη ακτινοβολία (κυρίως από πηγές μιονίων).

Η μεγάλη ανάπτυξη των ημιαγωγίμων διατάξεων, με τις διαστάσεις της τεχνολογίας να υφίστανται συνεχώς σμίκρυνση, έχει επιφέρει αλλαγές στα χρησιμοποιούμενα υλικά προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές τους. Έτσι, όπως ο χαλκός αντικαθιστά το αλουμίνιο, λόγω μικρότερης αντίστασης, έτσι και μονωτικά υλικά με χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά αντικαθιστούν το SiO<sub>2</sub> με τελικό αποτέλεσμα να μειώνεται η καθυστέρηση λόγω των αντιστάσεων (αγωγοί) και των χωρητικότητων (μονωτές) ή αλλιώς η αποκαλούμενη RC-delay.

Καθώς μειώνονται οι διαστάσεις των chips, αυξάνεται η πυκνότητα των ημιαγωγίμων στοιχείων και οι αποστάσεις μεταξύ των μεταλλικών διασυνδέσεων ελαχιστοποιούνται. Επομένως προκύπτει πρόβλημα με τη χωρητική σύζευξη μεταξύ των αγωγών, που δημιουργεί παρεμβολές, αυξάνοντας το θόρυβο και το σήμα καθυστέρησης. Για αυτό το λόγο τοποθετούμε low k υλικά γύρω από τους αγωγούς, για να μειώσουμε τη μεταξύ τους χωρητικότητα και να μπορέσουμε να τους τοποθετήσουμε σε πολύ κοντινές αποστάσεις διατηρώντας ένα αποδεκτό επίπεδο απωλειών. Με αυτήν τη σχεδίαση αυξάνεται επιπλέον η ταχύτητα διάδοσης στα σημεία διασύνδεσης.

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, λοιπόν, των low k υλικών είναι ότι μειώνεται η επικοινωνία μεταξύ των αγωγών (crosstalk), τους οποίους μονώνουν. Για αυτό και αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην μικροηλεκτρονική και

αποτελούν μία από τις στρατηγικές που στοχεύουν στον ολοένα και μεγαλύτερο αριθμό των τρανζίστορ σε έναν μικροεπεξεργαστή (νόμος του Moore). Στα ψηφιακά αυτά κυκλώματα χρησιμοποιούνται πλέον διηλεκτρικά στρώματα (interlayer dielectrics- ILD) αυτών των μονωτικών υλικών, αντί του προγενέστερου SiO<sub>2</sub>, προκειμένου να απομονώσουν τα αγώγιμα μέρη (διασυνδέσεις αγωγών και τρανζίστορ) μεταξύ τους. Αντικαθιστώντας το SiO<sub>2</sub> με τα στρώματα αυτά επετεύχθη η επιθυμητή μείωση των παρασιτικών χωρητικοτήτων μεταξύ των αγωγών, ανοίγοντας το δρόμο σε μεγαλύτερες διακοπτικές συχνότητες και επίσης μικρότερη διαρροή θερμότητας, δηλαδή σε μικρότερες απώλειες ενέργειας. Το πάχος των στρωμάτων έγινε πάρα πολύ λεπτό με την όλο και μεγαλύτερη κλίμακα ολοκλήρωσης των κυκλωμάτων (κυκλώματα vlsi-very large scale integration και ulsi-ultra large scale integration). Η περαιτέρω μείωση, ωστόσο, οδηγεί σε συσσώρευση φορτίου και σε θόρυβο λόγω crosstalk με αποτέλεσμα οι συσκευές να μη λειτουργούν αποτελεσματικά. Έτσι, γίνεται συνεχώς προσπάθεια κατασκευής νέων βελτιωμένων low k υλικών, για να επιτευχθεί ακόμα μικρότερο πάχος και άρα μεγαλύτερη ολοκλήρωση χωρίς σοβαρό κόστος σε απώλειες και στην απόδοση των συσκευών.

Στόχος λοιπόν των κατασκευαστών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων είναι η μείωση της σταθεράς k των διαστρωματικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως μονωτές. Για να πραγματοποιηθεί αυτό θα πρέπει να μειωθεί η πυκνότητα του υλικού, πράγμα το οποίο μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους:

- i. Αύξηση του όγκου του υλικού
- ii. Αναδιάταξη της δομής του
- iii. Εισαγωγή πόρων στο υλικό.

Η μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από την τεχνολογία είναι η τελευταία. Ωστόσο η προσθήκη πόρων έχει κόστος της μηχανικής ιδιότητες του υλικού, συμπεριλαμβανομένης και της μηχανικής αντοχής του και επομένως και στην ίδια του την αξιοπιστία. Για αυτό και έγιναν αναζητήσεις, για να επιλυθούν αυτά τα προβλήματα αλλά και να αναπτυχθούν και άλλα μονωτικά υλικά μειωμένης πυκνότητας που να ανταποκρίνονται στην ανάγκη μεγάλης ολοκλήρωσης με μικρές απώλειες. Πάντως η μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς γενικά συμβαδίζει με ταυτόχρονη μείωση σε άλλες ιδιότητες, όπως είναι η σκληρότητα, η ελαστική ακαμψία (Young's modulus), η διηλεκτρική αντοχή και η πρόσφυση (προσκόλληση

υλικού) θέτοντας προκλήσεις στη διαδικασία ολοκλήρωσης.

### 1.3 Υλικά high-k, low loss

Ο όρος high k διηλεκτρικά αναφέρεται στην ομάδα ημιαγώγιμων υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά k (σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου  $\text{SiO}_2$  με  $k=3.9$ ). Με βάση την τιμή της σταθεράς k, τα υλικά αυτά κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- $4 < k < 10$ , όπως είναι τα νιτρίδια του πυριτίου  $\text{SiN}_x$
- $10 < k < 100$  όπως το πεντοξείδιο του τανταλίου ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), το τριοξείδιο του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το διοξείδιο του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ ), και το διοξείδιο του χαφνίου ( $\text{HfO}_2$ ).
- $100 < k$ , όπως ο Ζirkονιούχος Τιτανιούχος Μόλυβδος ή PZT ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$ )

Η αύξηση των τιμών του k στις υψηλές συχνότητες μετά τη θερμική κατεργασία αποτελεί ιδιαίτερα ενδιαφέρον και ενθαρρυντικό αποτέλεσμα, ιδιαίτερα μάλιστα όταν συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της  $\tan\delta$ . Είναι γενικά επιθυμητή η κατασκευή υλικών με αυξημένη σχετική διηλεκτρική σταθερά, διατηρώντας παράλληλα τις απώλειες σε χαμηλά επίπεδα. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως high-k, low-loss και έχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικά πεδία εφαρμογής:

Στο πεδίο των τηλεπικοινωνιών, χρησιμοποιούνται σε διατάξεις συντονισμού (resonators) και για την κατασκευή επίπεδων στοιχειοκεραίων υψηλού κέρδους, επειδή παρέχουν ισχυρή ηλεκτρομαγνητική σύζευξη μεταξύ του ηλεκτροδίου μικροταινίας (microstrip patch) και του γειωμένου υποστρώματος [1], [2].

Στο πεδίο της μικροηλεκτρονικής:

- για την κατασκευή διατάξεων αυξημένης χωρητικότητας όπως είναι τα ολοκληρωμένα κυκλώματα – MTOS. Η χωρητικότητα επηρεάζει τόσο την αποθήκευση και κατανάλωση ενέργειας, όσο και την ταχύτητα απόκρισης (σταθερά χρόνου) των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Ιδιαίτερη τεχνολογική πρόκληση αποτελεί ο προσδιορισμός των κατάλληλων διηλεκτρικών υλικών για την κατασκευή της πύλης (gate) ενός τρανζίστορ MOS, σε αντικατάσταση του διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Η διαρκής μείωση του πάχους της πύλης που οδηγεί σε αύξηση της χωρητικότητας στην τεχνολογία του  $\text{SiO}_2$  έχει

φτάσει στα όριά της, καθώς τα ανεπιθύμητα ρεύματα διαρροής εμποδίζουν τη μείωση του πάχους κάτω από τα 2 nm. Ένα υλικό υψηλού k επιτυγχάνει την επιθυμητή χωρητικότητα, διατηρώντας μια ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή του πάχους. Μπορεί επομένως να αυξηθεί η πυκνότητα ολοκλήρωσης και έτσι να συνεχιστεί η μείωση μεγέθους και αύξηση της ταχύτητας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, που αποτελεί διαρκή στόχο της τεχνολογικής εξέλιξης και χαρακτηρίζεται ως νόμος του Moore. [3]-[10]

Τα VLSI κυκλώματα αναφέρονται στο συνδυασμό μεγάλου αριθμού transistors για το σχηματισμό ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος (IC - Integrated Circuit). Το ζητούμενο σε αυτό τον τομέα έρευνας είναι η αύξηση του αριθμού των transistors και της επίδοσης σε συνδυασμό με την μείωση του όγκου και των ενεργειακών απαιτήσεων, πράγμα που αποτυπώνεται με το Νόμο του Moore. Κατά τη διάρκεια αυτής της έρευνας για αύξηση των επιδόσεων των IC έγινε προφανές πως το κύριο υλικό που χρησιμοποιούταν ως διηλεκτρικό πύλης των transistors, το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), είχε φτάσει σε οριακό σημείο ως προς τις δυνατότητες για περαιτέρω ανάπτυξη. Με την ολοένα και μεγαλύτερη σμίκρυνση των transistors, το πάχος του διηλεκτρικού πύλης από διοξείδιο του πυριτίου ακολουθούσε αυτή την ελάττωση ώστε να αυξηθεί η χωρητικότητα της πύλης και συνεπώς το ρεύμα οδήγησης και η επίδοση της συσκευής. Όμως, όταν προσεγγίζεται το όριο των 2 nm, τα ρεύματα διαρροής λόγω του φαινομένου σήραγγας αυξάνονται δραματικά, οδηγώντας σε μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας και σε μειωμένη αξιοπιστία. Σε αυτό, το σημείο καλείται το high k υλικό να αυξήσει τη χωρητικότητα πύλης χωρίς τα σχετικά φαινόμενα διαρροής.

Το οξείδιο πύλης σε ένα MOSFET μπορεί να μοντελοποιηθεί σαν ένας πυκνωτής με παράλληλες πλάκες. Αγνοώντας κβαντομηχανικά φαινόμενα και φαινόμενα εξάντλησης από το υπόστρωμα και την πύλη πυριτίου, η χωρητικότητα του πυκνωτή αυτού δίνεται από τον τύπο

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{t}$$

A: εμβαδόν πλάκας πυκνωτή

k: σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού (3,9 για πυρίτιο)

$\epsilon_0$ : επιτρεπτότητα του κενού

$t$ : πάχος του μονωτήρα οξειδίου του πυκνωτή

Καθώς η μείωση του  $t$  είναι περιορισμένη λόγω των ρευμάτων διαρροής που αναπτύσσονται, μια εναλλακτική μέθοδος που προκύπτει είναι η αύξηση του  $k$  αντικαθιστώντας το διοξείδιο του πυριτίου με υλικά με μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά. Έτσι, υπάρχει το περιθώριο ρύθμισης του πάχους  $t$  ώστε να μειωθούν τα ανεπιθύμητα ρεύματα και να αυξηθεί η αξιοπιστία της δομής αυτής.

Φυσικά, η μετάβαση αυτή δεν ήταν τόσο εύκολη, καθώς αυξάνεται η πολυπλοκότητα της παραγωγικής διαδικασίας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την οξείδωση του υποκείμενου πυριτίου διασφαλίζοντας μια ενιαία και ομοιόμορφη στρώση οξειδίου για την επίστρωση της διεπαφής. Έτσι, η αναζήτηση νέων, high  $k$  υλικών έγινε με γνώμονα την εύκολη προσαρμογή τους σε αυτή τη διαδικασία. Άλλα θέματα που έπρεπε να ληφθούν υπόψη είναι η μορφολογία της επίστρωσης, η θερμική σταθερότητα, η ευθυγράμμιση με τις ενεργειακές στάθμες του πυριτίου (που μπορεί να αλλάξει τα ρεύματα διαρροής), η ελαχιστοποίηση ηλεκτρικών ασταθειών και η διατήρηση υψηλής κινητικότητας των φορέων φορτίου στο διάυλο του transistor. Τα τελευταία δυο προβλήματα ήταν και οι λόγοι για τους οποίους αποφασίστηκε να εγκαταλειφθεί το ηλεκτρόδιο πύλης από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και να αντικατασταθεί με μεταλλικό. Το είδος του μετάλλου ποικίλλει ανάλογα αν πρόκειται για p-MOSFET ή n-MOSFET.

Η βιομηχανία από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 είχε προχωρήσει στη χρήση διηλεκτρικών πύλης από οξυνιτρίδιο του πυριτίου στην οποία, σε μια συμβατική πύλη διοξειδίου του πυριτίου, έχουμε έγχυση αζώτου. Αυτός ο συνδυασμός αποδείχτηκε πως αυξάνει ελαφρά τη διηλεκτρική σταθερά, ενώ παράλληλα αυξάνει την αντίσταση απέναντι στη διάχυση προσμίξεων από το διηλεκτρικό πύλης. Το 2007, η Intel ανακοίνωσε την ανάπτυξη high  $k$  διηλεκτρικών βασισμένων στο χάφνιο σε συνδυασμό με μεταλλικό ηλεκτρόδιο πύλης (επεξεργαστής Penryn) και τεχνολογία 45 nm (n-MOS, p-MOS), ενώ την ίδια περίοδο η IBM ανακοίνωσε μεταβολή του σχεδιασμού προς την ίδια κατεύθυνση. Η NEC Electronics ανακοίνωσε τη χρήση πυριτικού νιτριδίου χαφνίου (HfSiON) στην τεχνολογία χαμηλής κατανάλωσης των 55 nm. Αυτό διότι το διοξείδιο του χαφνίου ήταν επιρρεπές στην κρυσταλλοποίηση κατά την ανόπτηση ενεργοποίησης προσμίξεων. Στην πορεία διαπιστώθηκε πως και το HfSiON αντιμετώπιζε προβλήματα με τα ρεύματα διαρροής, πρόβλημα που γινόταν εντονότερο με τη

φθορά από τη χρήση και σχετιζόταν επίσης με τη συγκέντρωση χαφνίου. Έτσι, η έρευνα συνεχίζεται για την προσαρμογή νέων high k υλικών στην παραγωγή, με στόχο την προέκταση του Νόμου του Moore. Βέβαια, αυτή η προέκταση δεν μπορεί να συνεχιστεί για πάντα, καθώς υπάρχουν κάποια θεμελιώδη όρια στο συνδυασμό απόδοσης-κατανάλωσης-έκλυσης θερμότητας. Το σίγουρο είναι πως τα όρια αυτά συνεχίζουν να πιέζονται από τις νέες τεχνολογίες που ανακαλύπτονται.

- ii. στα τελευταίας τεχνολογίας φωτοβολταϊκά συστήματα ευαισθητοποιημένης φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας (DSSC).

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία βασίζονται στο διαχωρισμό φορέων στη διεπιφάνεια δύο υλικών, τα οποία έχουν διαφορετικό μηχανισμό αγωγιμότητας. Ο τομέας αυτός κυριαρχείται από διατάξεις επαφών στερεάς κατάστασης, συνήθως κατασκευασμένες από πυρίτιο, και επωφελείται από την εμπειρία και τη διαθεσιμότητα υλικών ως αποτέλεσμα της βιομηχανίας ημιαγωγών. Η κυριαρχία των διατάξεων αυτών όμως, απειλείται πλέον από την εμφάνιση μιας τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκών κυττάρων, που βασίζονται, μεταξύ άλλων, σε νανοκρυσταλλικά οξειδία και σε αγώγιμα πολυμερή υμένια. Αυτή η γενιά κυττάρων παρουσιάζει μια σειρά από ελκυστικά χαρακτηριστικά που διευκολύνει την είσοδό της στην αγορά, όπως σχετικά χαμηλό κόστος και ευκολία παρασκευής, με τα υλικά αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύκαμπτα υποστρώματα ώστε να μορφοποιούνται εύκολα και να προσαρμόζονται κάθε φορά σε διαφορετικές εφαρμογές. Αντίθετα από τις δυσοίωνες προβλέψεις, αυτά τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παρουσίασαν αρκετά υψηλές αποδόσεις, ανταγωνιστικές με αυτές των συμβατικών κυττάρων. Επιπλέον, η αξιοσημείωτη πρόοδος που εμφανίζεται τα τελευταία χρόνια στην κατασκευή και στον χαρακτηρισμό των νανοκρυσταλλικών υλικών έχει δημιουργήσει νέες ευκαιρίες για τα συστήματα αυτά. Μάλιστα, οικονομοτεχνικές μελέτες προβλέπουν ότι σύντομα (μέσα στα επόμενα 25 χρόνια) η τεχνολογία των κλασσικών φωτοβολταϊκών στερεάς μορφής (π.χ. κρυσταλλικού πυριτίου) θα αντικατασταθεί σταδιακά από συστήματα βασισμένα είτε στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων είτε σε φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, όπου ένας υγρός ηλεκτρολύτης αντικαθιστά την αγώγιμη φάση που συμβατικά βρίσκεται σε επαφή με τον ανόργανο ημιαγωγό. Ιδιαίτερη κατηγορία αυτής της οικογένειας διατάξεων αποτελούν οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSSC - dye sensitized solar cells), οι οποίες αναφέρθηκαν ως σημαντική εφαρμογή των high-κ, low-loss υλικών. Σε αυτή την κατηγορία φωτοβολταϊκών, οι



διαδικασίες της απορρόφησης και της μεταφοράς των φορτίων διαχωρίζονται λόγω συνδυασμού ενός ευαισθητοποιητή, ο οποίος δρα ως υλικό απορρόφησης, με έναν ευρέως χάσματος ημιαγωγό ναοκρυσταλλικής μορφολογίας (O'Regan και Grätzel, 1991) [12].

Είναι γνωστό ότι το φωτοηλεκτροχημικό κελί, το οποίο αποτελείται από ένα φωτοηλεκτρόδιο, έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη και ένα αντιηλεκτρόδιο, μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική και παρουσιάζει αποδόσεις μεγαλύτερες του 10%. Όμως, φωτοηλεκτρόδια μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών δομών όπως n και p-Si, n και p-GaAs, n και p-InP, και n-CdS συχνά υφίστανται φωτοδιάβρωση όταν βρίσκονται σε επαφή με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη και δέχονται συνεχή φωτισμό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη βραχυπρόθεσμη σταθερότητα των κυττάρων. Για το λόγο αυτό, γίνονται πολλές προσπάθειες παγκοσμίως με σκοπό την ανάπτυξη ενός πιο σταθερού φωτοηλεκτροχημικού κελιού [12].

Οξειδία ημιαγωγών όπως το οξείδιο του Ψευδαργύρου, ZnO, και το διοξείδιο του Τιτανίου, TiO<sub>2</sub>, δεν αποσυντίθενται όταν έρχονται σε επαφή με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να μην υφίστανται φωτοδιάβρωση υπό συνθήκες συνεχούς φωτισμού. Τα οξειδία αυτά παρουσιάζουν καλή χημική σταθερότητα και η ιδιότητά τους αυτή αποτελεί κριτήριο για τη χρήση τους σε φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες. Όμως, τέτοια σταθερά οξειδία ημιαγωγών δεν έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν το ορατό φως, λόγω του ευρέως χάσματος που τα χαρακτηρίζει. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, πραγματοποιείται ευαισθητοποίηση των ημιαγωγών [13]. Με τη διαδικασία της ευαισθητοποίησης του ημιαγωγού επιτυγχάνεται η επέκταση του φάσματος απορρόφησης του στην ορατή περιοχή με αποτέλεσμα να απορροφάται η μέγιστη δυνατή ποσότητα ηλιακής ακτινοβολίας από την επιφάνειά του [14].

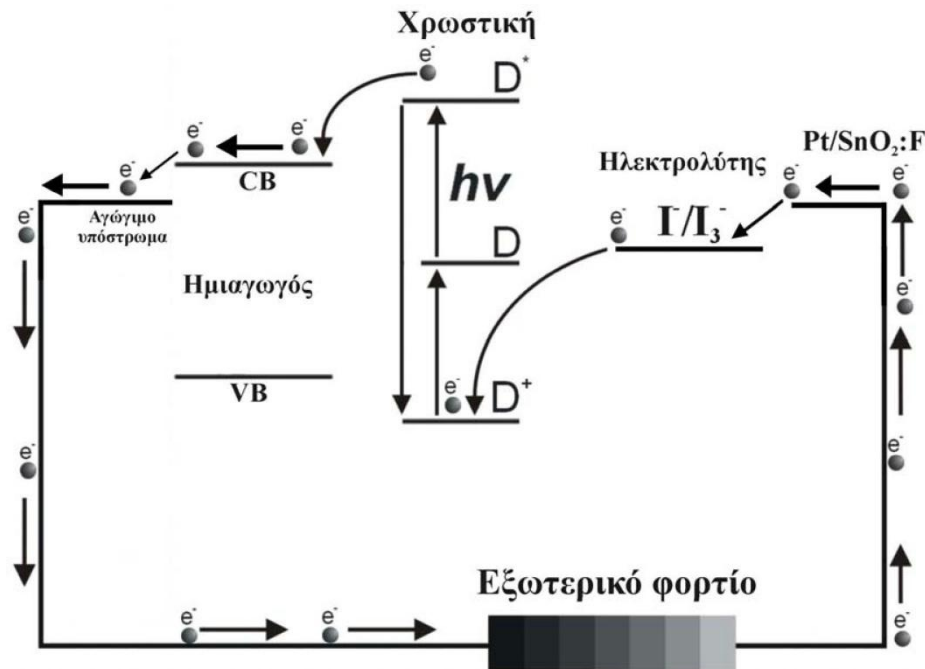
Η ευαισθητοποίηση οξειδίων ημιαγωγών με ευρύ χάσμα από φωτοευαισθητοποιητές, όπως για παράδειγμα με οργανικές χρωστικές οι οποίες απορροφούν το ορατό φως, είχε μελετηθεί εκτενώς σε συνδυασμό με την ανάπτυξη της τεχνολογίας της φωτογραφίας από τα μέσα του δεκάτου ενάτου αιώνα. Κατά τη διαδικασία της ευαισθητοποίησης η χρωστική, που έχει προσροφηθεί από την επιφάνεια του ημιαγωγού, απορροφά στο ορατό φάσμα και τα διηγεργμένα ηλεκτρόνια της εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Τα ευαισθητοποιημένα οξειδία ημιαγωγών έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοηλεκτρόδια σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, οι Gerischer και Tributsch ερεύνησαν ένα ηλεκτρόδιο ZnO ευαισθητοποιημένο με οργανικές χρωστικές, συμπεριλαμβανομένων της Ροδαμίνης Β, της Rose Bengal και της Φθοριζείνης. Μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά υλικά, τα οποία δεν απορροφούν μεγάλη ποσότητα χρωστικής, χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοηλεκτρόδια. Επιπλέον, είχαν μικρή απόδοση όσον αφορά τη συγκέντρωση του φωτός και συνεπώς μικρό συντελεστή μετατροπής προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα (IPCE). Επίσης, οι οργανικές χρωστικές έχουν μια στενή περιοχή απορρόφησης στο ορατό φάσμα, η οποία συμβάλλει στην χαμηλή απόδοση των ηλιακών κυττάρων [15],[16]. Στα χρόνια που ακολούθησαν σημειώθηκαν σημαντικές βελτιώσεις στην απόδοση των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων λόγω της ταυτόχρονης ανάπτυξης των νανοδομημένων ηλεκτροδίων λεπτού υμενίου  $\text{TiO}_2$ , τα οποία απορροφούν μεγάλη ποσότητα χρωστικής, και της σύνθεσης μιας νέας χρωστικής Ρουθηνίου (Ru), η οποία έχει την ιδιότητα να απορροφά στο ορατό και κοντινό υπέρυθρο, δηλαδή μεταξύ 400–900 nm.

Η ιδέα της ευαισθητοποίησης του ημιαγωγού μιας φωτοηλεκτροχημικής ηλιακής κυψελίδας προέκυψε από την ανάγκη να παρασκευαστεί μια κυψελίδα, η οποία θα είναι χημικά σταθερή υπό συνεχή φωτισμό και θα απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος. Πολλά οξείδια μετάλλων ικανοποιούν την πρώτη απαίτηση, όμως τα περισσότερα απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή. Η επέκταση του φάσματος απορρόφησης αυτών των ημιαγωγών πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία της ευαισθητοποίησής τους. Η ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα που προέκυψε από αυτήν την καινοτόμο διαδικασία αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- Στην αγωγίμη επιφάνεια ενός διαφανούς υποστρώματος γίνεται η απόθεση ενός λεπτού υμενίου ημιαγωγού, το οποίο αποτελείται συνήθως από νανοσωματίδια  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  κ.α. Το υμένιο διαδραματίζει το ρόλο της ανόδου.
- Στην επιφάνεια του υμενίου προσροφώνται τα μόρια του ευαισθητοποιητή, τα οποία απορροφούν στην περιοχή του ορατού φάσματος.
- Στην αγωγίμη επιφάνεια ενός δεύτερου διαφανούς υποστρώματος γίνεται η απόθεση ενός λεπτού στρώματος καταλύτη, συνήθως λευκόχρυσου, και διαδραματίζει το ρόλο της καθόδου.

- Μεταξύ του ηλεκτροδίου και του αντιηλεκτροδίου παρεμβάλλεται ηλεκτρολύτης (στερεός, υγρός ή gel), ο οποίος περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος [17].



**Σχήμα 1.1** Αρχή λειτουργίας της ευαισθητοποιημένης φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας. (D: χρωστική Ru(II), CB και VB: ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα, του ημιαγωγού).

Διάφορα οξείδια ημιαγωγών, όπως TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> και NiO χρησιμοποιούνται σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με τη μορφή λεπτών υμενίων. Οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως το ενεργειακό χάσμα, η ενεργειακή στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, επηρεάζουν σημαντικά τη λειτουργία του φωτοηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται ανάλογα η απόδοση της κυψελίδας.

Το υμένιο ημιαγωγού δεν χρησιμεύει μόνο ως υπόστρωμα πάνω στο οποίο προσροφώνται τα μόρια της χρωστικής αλλά και για τη συλλογή φορέων (ηλεκτρονίων) και την αγωγή τους. Το υμένιο, λοιπόν, διαδραματίζει το ρόλο της ανόδου σε μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα και θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες ιδιότητες :

1. Μεγάλο παράγοντα τραχύτητας, δηλαδή μεγάλη εσωτερική επιφάνεια έτσι ώστε να μπορεί να προσροφηθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικής [12]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απορροφάται μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την απόδοση της κυψελίδας.
2. Υψηλό πορώδες, ώστε να μπορούν να προσροφηθούν περισσότερα μόρια χρωστικής από το υμένιο. Επίσης, όσο αυξάνεται το πορώδες αυξάνεται και η ποσότητα του ηλεκτρολύτη που έρχεται σε επαφή με το υμένιο για την πιο αποτελεσματική αναγωγή της χρωστικής.
3. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη βελτίωση της απόδοσης της κυψελίδας. Πρέπει να είναι κατάλληλο ώστε το υμένιο που θα προκύψει να είναι διαφανές για να μην απορροφά μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [18]. Επίσης, για να είναι πορώδες το υμένιο το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι μικρό, αν και μεγαλύτερα σωματίδια θα σκέδαζαν το φως πιο αποτελεσματικά.
4. Καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ των σωματιδίων ώστε τα ηλεκτρόνια να μπορούν να μεταφερθούν και να συλλεχθούν στο ηλεκτρόδιο. Η επαφή αυτή επιτυγχάνεται κατά την διαδικασία της ανόπτησης.
5. Μικρό πάχος ώστε να έχουμε μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση κατά την μεταφορά φορέων, αλλά και μικρότερη πιθανότητα για επανασύνδεση των ηλεκτρονίων. Αν και ένα υμένιο με μεγάλο πάχος απορροφά μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λόγω των προηγούμενων μειονεκτημάτων του δε συνηθίζεται να χρησιμοποιείται.
6. Καλή προσκόλληση του υμενίου πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος [19].

## 1.4 ΣΚΟΠΟΣ

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, ο σκοπός της έρευνας είναι:

- Να εξετάσει τη διηλεκτρική συμπεριφορά των κρυσταλλικών ενώσεων, που βρίσκονται σε μορφή κόκκων, διερευνώντας τα κοινά διηλεκτρικά χαρακτηριστικά μεταξύ των διαφορετικών υλικών και επιχειρώντας την

αιτιολόγηση της απόκρισής τους με βάση τα φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης και τους παράγοντες που την επηρεάζουν.

- Να γίνει έλεγχος της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του ελαίου και η αντιστροφή πιθανών αρνητικών φαινομένων γήρανσης εξαιτίας παραπροϊόντων. Η ιδέα για την υλοποίηση του στόχου είναι η προσθήκη νανο-σωματιδίων χαμηλής συγκέντρωσης στο διηλεκτρικό υγρό (ορυκτέλαιο), σχηματίζοντας ένα μίγμα του οποίου θα μελετάμε τη διηλεκτρική συμπεριφορά.
- Να μελετηθούν οι διηλεκτρικές ιδιότητες του διαξονικά προσανατολισμένου πολυπροπυλενίου (BOPP) μετά από επαναλαμβανόμενη έκθεση σε περιβάλλον υπεριώδων ακτινών (UV) και υγρασίας.
- Να προτείνει υλικά με συγκεκριμένες ιδιότητες όσον αφορά τα διηλεκτρικά τους μεγέθη. Τα υλικά αυτά θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων, ηλεκτρονικών συσκευών ή και ηλεκτρολογικών διατάξεων .

## 1.5 Τα εξεταζόμενα υλικά

Από την πληθώρα των ανόργανων κρυσταλλικών υλικών στη φύση, επιλέχθηκαν ορισμένα που ήταν εργαστηριακά διαθέσιμα σε μορφή κόνιας και έχουν χρησιμοποιηθεί ως διηλεκτρικά, είτε σε ερευνητικό είτε σε εφαρμοσμένο-βιομηχανικό επίπεδο.

### 1.5.1 Κεραμικά υλικά

Το **διοξείδιο του τιτανίου** (τιτανία) είναι από τα σημαντικότερα οξείδια της βιομηχανίας των κεραμικών, ενώ το μέγεθος των κόκκων τους μπορεί να γίνει αρκετά μικρό ώστε να χρησιμοποιηθούν ως νανοδιηλεκτρικά. Το **ανθρακικό λίθιο** και το **τριοξείδιο του αλουμινίου** (αλουμίνα) είναι τα στοιχεία που έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσμίξεις. Τα υλικά αυτά επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για τους σκοπούς της έρευνας.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα παραπάνω υλικά και εκτίθενται οι βασικές έννοιες που χρησιμοποιούνται κατά τη μελέτη τους.

Περιγράφεται η δομή, η προέλευση, καθώς και ορισμένες ιδιότητες και χρήσεις του καθενός. Ειδικότερα, τα οξειδία του τιτανίου και του αλουμινίου έχουν μεγάλη διάδοση στη φύση και ποικιλία εφαρμογών, ενώ το ανθρακικό λίθιο, λόγω της σχετικής σπανιότητάς του και της περιορισμένης χρήσης του σε εφαρμογές, περιγράφεται σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα μεταλλικά στοιχεία. Αναφέρεται ακόμη η μορφή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά και ο τρόπος παρασκευής ή η προέλευσή τους. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικά διαθέσιμες κονίες γνωστών διεθνών χημικών οίκων.

Στη συνέχεια, αναλύεται η έννοια της μιγαδικής επιτρεπτότητας και της εφαπτομένης διηλεκτρικών απωλειών ( $\tan\delta$ ), αναφέρονται οι κυριότεροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί και περιγράφεται η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο πεδίο της συχνότητας, καθώς και οι αρχές λειτουργίας των αντίστοιχων μετρητικών διατάξεων.

Στο πειραματικό τμήμα αρχικά περιγράφεται η παραγωγή συμπαγών δισκίων από τις κονίες με χρήση μηχανικής πίεσης, και ακολούθως θερμικής κατεργασίας σε θερμοκρασίες της τάξης των  $600^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$  για 2 έως 3 ώρες με συγκεκριμένο θερμοκρασιακό προφίλ. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα όργανα και περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη μετρήσεων χωρητικότητας-αγωγιμότητας (υπό μεταβαλλόμενες και μη συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας) και η επεξεργασία των δεδομένων για τον προσδιορισμό των ζητούμενων διηλεκτρικών μεγεθών.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα, που ομαδοποιούνται σε τρεις κατηγορίες:

(α) Μετρήσεις δειγμάτων που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία. Προσδιορίζεται υπό σταθερές συνθήκες μέτρησης η επίδραση των μορφολογικών χαρακτηριστικών. Προτείνεται ένα θεωρητικό μοντέλο για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, οι προβλέψεις του οποίου επιβεβαιώνονται από τα αποτελέσματα των μειγμάτων διαφορετικών υλικών.

(β) Μετρήσεις δειγμάτων που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, αλλά υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες μέτρησης, όπου μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας του χώρου τη στιγμή της μέτρησης στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Γίνεται προσπάθεια διαχωρισμού των επιδράσεων κάθε παράγοντα, που ερμηνεύονται με βάση τους μηχανισμούς πόλωσης.

(γ) Μετρήσεις δειγμάτων που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία υπό σταθερές συνθήκες μέτρησης. Η θερμική κατεργασία οδηγεί σε φυσικές, κρυσταλλογραφικές

και χημικές μεταβολές στα στερεά δείγματα, οι οποίες συσχετίζονται με τις παρατηρούμενες μεταβολές στα διηλεκτρικά μεγέθη. Προσδιορίζονται μάλιστα ορισμένα υλικά τα οποία με την κατάλληλη κατεργασία αποκτούν επιθυμητές διηλεκτρικές ιδιότητες και συγκεκριμένα υψηλές τιμές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς και χαμηλές απώλειες.

### **1.5.2 Πολυμερή υλικά**

Τα υμένα πολυπροπυλενίου προσανατολισμένου προς δύο διευθύνσεις (BOPP) παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα, καλές ιδιότητες διαχωρισμού, εξαιρετική απομόνωση της υγρασίας, καλή μηχανική αντοχή, σταθερότητα διαστάσεων, είναι μη τοξικά και παρουσιάζουν εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες καθώς και υψηλή διηλεκτρική αντοχή.

Τα εξετασθέντα υμένα παρήχθησαν με τη μέθοδο εφελκυσμού. Το υμένο πολυπροπυλενίου εξάγεται, ψύχεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες και εν συνεχεία επαναθερμαίνεται προς περεταίρω επεξεργασία ώστε να επιτευχθεί ο προς δύο διευθύνσεις προσανατολισμός των μορίων του. Το χρησιμοποιηθέν υμένο ήταν διαφανές, πάχους 40  $\mu\text{m}$ , τριών στρωμάτων : το κεντρικό στρώμα πολυπροπυλενίου και δύο επιφανειακά στρώματα συμπολυμερούς εθυλενίου προπυλενίου πάχους 2 $\mu\text{m}$ .

Τα δοκίμια υπεβλήθησαν σε κύκλους επιταχυνόμενης περιβαλλοντικής γηράνσεως βάσει του προτύπου ASTM G154. Ο κύκλος αποτελείται από 8 h ακτινοβολήσης με UV στους 60<sup>0</sup> C και ακολούθως 4 h σε περιβάλλον υγρασίας στους 50<sup>0</sup> C.

Για την μελέτη και την αξιολόγηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη υλικών εφαρμόσθηκε η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η μέθοδος συνίσταται στη μέτρηση της χωρητικότητας και αγωγιμότητας δοκιμίου του υπό μελέτη υλικού στο φάσμα συχνοτήτων. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του υλικού, παρέχοντας πληροφορίες για τους όποιους μηχανισμούς πολώσεως ή χαλάρωσης αναπτύσσονται στο υλικό σε κάθε συχνότητα. Έτσι διευκολύνεται η αξιολόγηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του, ενώ ο υπολογισμός του συντελεστή απωλειών ( $\tan\delta$ ) επιτρέπει την επιλογή του υλικού αυτού με τις ελάχιστες απώλειες στην περιοχή συχνοτήτων που ενδιαφέρει.

### 1.5.3 Ηλεκτρομονωτικά έλαια

Στόχος είναι ο έλεγχος της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του ελαίου και η αντιστροφή πιθανών αρνητικών φαινομένων γήρανσης εξαιτίας παραπροϊόντων. Η ιδέα για την υλοποίηση του στόχου είναι η προσθήκη νανο-σωματιδίων χαμηλής συγκέντρωσης στο διηλεκτρικό υγρό (ορυκτέλαιο), σχηματίζοντας ένα μίγμα του οποίου θα μελετάμε τη διηλεκτρική συμπεριφορά.

Ανιχνεύονται πειραματικά τα φαινόμενα πόλωσης που εισάγονται από την ρύπανση νανοσωματιδίων σε παραφινέλαιο, ένα οργανικό μονωτικό υγρό, που αποτελεί το κύριο συστατικό των ηλεκτρομονωτικών ελαίων και εμφανίζει ανάλογη ηλεκτρική συμπεριφορά. Χρησιμοποιήθηκαν τεχνητά δείγματα τα οποία περιελάμβαναν κόνιες από τα οξείδια  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σε συγκεντρώσεις έως 5% w/v στο υγρό παραφινέλαιο. Εξετάστηκε η σχετική διηλεκτρική σταθερά και η εφαπτομένη απωλειών ( $\tan\delta$ ) των μιγμάτων και του καθαρού υγρού δείγματος αναφοράς στην περιοχή συχνοτήτων 20 Hz έως 1 MHz, με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο πεδίο της συχνότητας.



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. C. Johnson (Ed.), *Antenna Engineering Handbook*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, USA, 1993.
2. S. Penn, N. Alford, *High Dielectric Constant, Low Loss Dielectric Resonator Materials*, Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) Final Report: GR/K70649, Swindon, UK.
3. X.M. Chen, Y.H. Sun, X.H. Zheng, High permittivity and low loss dielectric ceramics in the BaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 10, pp. 1571-5, (2003).
4. C.K. Maiti, S.K. Samanta, G.K. Dalapati, S.K. Nandi, S. Chatterjee, Electrical characterization of TiO<sub>2</sub> gate oxides on strained-Si, *Microelectronic Engineering*, Vol. 72, No. 1-4, pp. 253-6, (2004).
5. R. Paily, A. DasGupta, N. DasGupta, T. Ganguli, L.M. Kukreja, Effect of oxygen pressure and laser fluence during pulsed laser deposition of TiO<sub>2</sub> on MTOS (Metal–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si) capacitor characteristics, *Thin Solid Films*, Vol. 462-3, pp. 57-62, (2004).
6. S.J. Rhee, F. Zhu, H.S. Kim, C.H. Choi, C.Y. Kang, M. Zhang, T. Lee, I. Ok, S.A. Krishnan, J.C. Lee, Hafnium Titanate Bilayer Structure Multimetall Dielectric nMOSCAPs, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 27, No. 4, pp. 225-7, (2006).
7. F. Chen, X. Bin, C. Hella, X. Shi, W.L. Gladfelter, S.A. Campbell, A study of mixtures of HfO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as high-k gate dielectrics, *Microelectronic Engineering*, Vol. 72, No. 1-4, pp. 263-6, (2004).
8. A.C. Geiculescu, T.F. Strange, Aluminum oxide thin dielectric film formation under elevated gravity conditions, *Thin Solid Films*, Vol. 503, No. 1-2, pp. 45-54, (2006).
9. G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, High-κ dielectrics: Current status and materials properties considerations, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 10, pp. 5243-75, (2001).
10. M.M. Frank, S. Sayan, S. Doerman, T.J. Emge, L.S. Wielunski, E. Garfunkel, Y.J. Chabal, Hafnium oxide gate dielectrics grown from an alkoxide precursor: structure and defects, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 109, No. 1-3, pp. 6-10, (2004).
11. Grätzel M, Durrant J. Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion. 2008, Vol. 3, pp. 503.
12. Arakawa H, Hara K. *Semiconductor photochemistry and photophysics*. 2003,

- Κεφ. 4, Τομ. 10, σσ. 123.
13. Arakawa H, Hara K. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 2003, Κεφ. 25, σσ. 663.
  14. Στεργιόπουλος Θ. Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροχημικών Ηλιακών Κυψελίδων. Πάτρα : Γενικό Τμήμα , 2006.
  15. Gerischer H, Tributsch H. Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1968, Τομ. 72, σσ. 437 – 445.
  16. Tributsch H, Gerischer H. Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1969, Τομ. 73, σσ. 251 – 260.
  17. Agrell H. Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells. Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 901, 2003.
  18. Cutillo M. Photoelectrochemical Cells : The Energy Source of the Future. University of Pennsylvania, Philadelphia, 2007.
  19. Tolvanen A. Characterization and manufacturing techniques of dye – sensitized solar cells. Helsinki University of technology, 2003.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Διηλεκτρικά Υλικά

### 2.1 Εισαγωγή

Κάθε υλικό το οποίο δεν επιτρέπει την ελεύθερη διέλευση του ηλεκτρικού φορτίου από τη μάζα του χαρακτηρίζεται ως διηλεκτρικό ή ηλεκτρικός μονωτής. Στην πραγματικότητα το διηλεκτρικό δεν είναι ιδανικός μονωτής, αφού κάποιος αριθμός ηλεκτρονίων το διαπερνά. Εξαιτίας των διαδικασιών αλλαγής πολικότητας του υλικού, μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται ως θερμότητα. Όταν μεταξύ των παραλλήλων πλακών (οπλισμών) ενός πυκνωτή βρίσκεται κάποιο διηλεκτρικό, τότε αποθηκεύεται περισσότερη ενέργεια σε σύγκριση με την περίπτωση όπου μεταξύ των οπλισμών υπάρχει κενό (ή αέρας). Αυτό συμβαίνει επειδή το διηλεκτρικό αυξάνει τη χωρητικότητα του πυκνωτή, εξουδετερώνοντας κάποια από τα φορτία των ηλεκτροδίων και επομένως επιτρέποντας τη συσσώρευση περισσότερων φορτίων για την ίδια τιμή πεδιακής έντασης (άρα και διαφοράς δυναμικού) μεταξύ των οπλισμών. Η αύξηση της χωρητικότητας καθορίζεται από το μέγεθος που ονομάζεται διηλεκτρική σταθερά και περιγράφεται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους [1]-[12].

Όταν εφαρμόζεται μια σταθερή τάση κατά μήκος των παραλλήλων πλακών-οπλισμών ενός πυκνωτή, με διηλεκτρικό ανάμεσα τους, τότε αποθηκεύεται περισσότερη ενέργεια. Αυτό σημαίνει ότι το διηλεκτρικό αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας στον πυκνωτή, εξουδετερώνοντας κάποια από τα φορτία των ηλεκτροδίων που θα συνέβαλλαν στη διαμόρφωση της συνολικής πεδιακής έντασης μεταξύ των οπλισμών. Η μετρούμενη χωρητικότητα κατά την παρουσία διηλεκτρικού εξαρτάται από τα ηλεκτρικά φορτία του υλικού και σχετίζεται με τη διηλεκτρική σταθερά. Ισχύει ο τύπος:

$$C = \epsilon_r' \cdot C_0 \Rightarrow \epsilon_r' = \frac{C}{C_0}$$

όπου  $C$ ,  $C_0$  είναι οι χωρητικότητες με παρουσία διηλεκτρικού και του κενού αντίστοιχα και  $\epsilon_r'$  είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού.

Τα διηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται στη κατασκευή των πυκνωτών. Είναι τα πλέον κατάλληλα για να εμποδίσουν τη δημιουργία ηλεκτρικών ρευμάτων διαμέσου της μάζας τους, ενώ παράλληλα διατηρούν τις διαφορές δυναμικού στα τμήματα των ηλεκτροτεχνικών διατάξεων και εγκαταστάσεων.

Ένα διηλεκτρικό υλικό λέγεται μονωτικό όταν οι ιδιότητές του είναι τέτοιες που να μπορεί να χρησιμεύσει για τη μόνωση ηλεκτρικών εγκαταστάσεων. Συγκεκριμένα η σχετική διηλεκτρική σταθερά ενός μονωτικού υλικού πρέπει να είναι κοντά στο 1, ενώ για ένα διηλεκτρικό γενικά μπορεί να φτάσει ή και να ξεπεράσει κατά πολύ το 10. Οι λέξεις διηλεκτρικό και μονωτικό χρησιμοποιούνται συχνά ως περίπου συνώνυμες, όμως με την πρώτη δίνουμε έμφαση στις ιδιότητες του υλικού από φυσική άποψη, ενώ με τη δεύτερη στη χρήση του σε πρακτικές εφαρμογές.

## 2.2 Διηλεκτρικά μεγέθη

### 2.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων

Η ηλεκτρική δύναμη μεταξύ των φορτίων του υλικού δίνεται ως γνωστόν από τον ακόλουθο τύπο:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου  $\epsilon_0$ : διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m.

Αν παρεμβάλλεται υλικό μεταξύ των φορτίων η δύναμη μειώνεται και τότε ισχύει ο τύπος:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου  $\epsilon$ : απόλυτη διηλεκτρική σταθερά ή επιτρεπτότητα που δίνεται από τη σχέση:  $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ , όπου  $\epsilon_r$ : σχετική διηλεκτρική σταθερά ή σχετική επιτρεπτότητα.

### 2.2.2 Σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα ( $\epsilon_r$ )

Το μέγεθος αυτό περιγράφει την αλληλεπίδραση των υλικών με το Η.Π. Είναι ίση με τη μιγαδική επιτρεπτότητα του υλικού διαιρεμένη με τη μιγαδική επιτρεπτότητα του κενού, άρα ισχύει:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \left( \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \right) - j \cdot \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \right) = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$$

Το  $\epsilon_r'$  αποτελεί ένδειξη για το πόση ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί στο υλικό από το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο και λέγεται σχετική διηλεκτρική σταθερά. Για το κενό είναι  $\epsilon_r' = 1$ , ενώ για τα αέρια μονωτικά υλικά είναι  $\epsilon_r' \approx 1$ . Όμως για τα περισσότερα υγρά και στερεά μονωτικά είναι:  $1 \leq \epsilon_r' \leq 10$ . Για τους ημιαγωγούς έχουμε:  $10 \leq \epsilon_r' \leq 20$ , ενώ για τα μέταλλα το  $\epsilon_r'$  τείνει στο άπειρο.

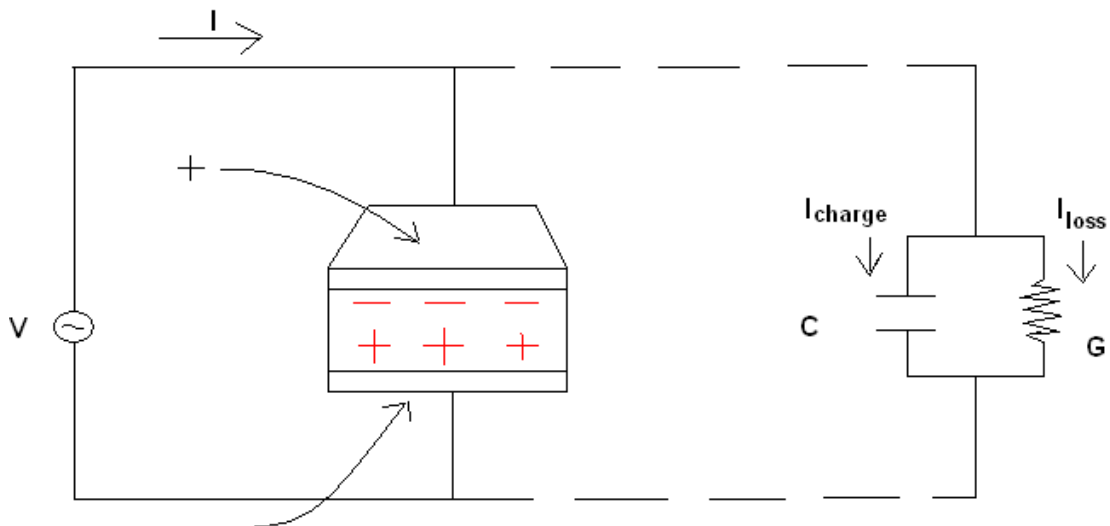
Το  $\epsilon_r''$  εκφράζει τις απώλειες του υλικού και αποτελεί ένδειξη για το πόσο πολικά χαλαρό αναμένεται ότι θα αποδειχθεί το υλικό ως προς το εξωτερικά επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Σημειώνουμε ότι χαλαρό υλικό σε μια συχνότητα έχουμε όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός πόλωσης του υλικού είναι ικανός να ακολουθεί τις μεταβολές του εφαρμοζόμενου σε αυτό πεδίου. Το  $\epsilon_r''$  είναι ποσότητα πάντα θετική και πρακτικά πολύ μικρότερη του  $\epsilon_r'$ . Σε τελική ανάλυση, το  $\epsilon_r''$  λαμβάνει υπ' όψιν του τους μηχανισμούς των διηλεκτρικών απωλειών και της αγωγιμότητας όγκου των υλικών.

Το  $\epsilon_r$  συναντάται επίσης με το συμβολισμό  $k^* = k' - j \cdot k''$  και ονομάζεται μιγαδική διηλεκτρική σταθερά. Το πραγματικό μέρος  $k' = \epsilon_r'$  ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά, ενώ επίσης ισχύει  $k'' = \epsilon_r''$ .

### 2.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς

Όταν εφαρμοστεί εναλλασσόμενη τάση σε πυκνωτή που περιέχει διηλεκτρικό, το συνολικά μετρούμενο ρεύμα θα προέρχεται από το ρεύμα φόρτισης ( $I_{\text{charge}}$ ) που διαρρέει τον πυκνωτή και σχετίζεται με τη χωρητικότητα της εξεταζόμενης δομής και το ρεύμα απωλειών ( $I_{\text{loss}}$ ), το οποίο με τη σειρά του σχετίζεται με την αντίσταση όγκου του υλικού. Οι απώλειες μοντελοποιούνται ως μια αγωγιμότητα ( $G$ ) που συνδέεται παράλληλα με τον ιδανικό πυκνωτή.

Χρησιμοποιούμε, λοιπόν το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας-αγωγιμότητας (C-G):



**Σχήμα 1.1** Ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας παράλληλα με αγωγιμότητα

Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο μέσα από τον πυκνωτή ( $I_{charge}$ ) και μέσα από την αντίσταση απωλειών ( $I_{loss}$ ) είναι:

$$I = I_{charge} + I_{loss} = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C + G) = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_o \cdot \epsilon_r' + G) \Rightarrow$$

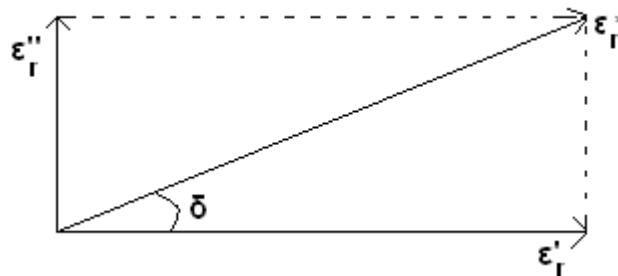
$$I = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_o \cdot \epsilon_r' + \omega \cdot C_o \cdot \epsilon_r'') = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_o \cdot (\epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'') = V(j \cdot \omega \cdot C_o) \cdot \epsilon_r$$

όπου  $G = \omega \cdot C_o \cdot \epsilon_r'' \Leftrightarrow \epsilon_r'' = \frac{G}{\omega \cdot C_o}$  και  $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  αποτελείται από το πραγματικό μέρος ( $\epsilon_r'$ ), όπου αποδίδεται η αποθήκευση των ηλεκτρικών φορτίων στον ιδανικό πυκνωτή και το φανταστικό ( $\epsilon_r''$ ), όπου αποδίδονται οι απώλειες των ηλεκτρικών φορτίων μέσα από την αγωγιμότητα όγκου (G) του εξεταζόμενου συστήματος μόνωσης.

### 2.2.4 Εφαπτομένη απωλειών

Όταν η σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα σχεδιασθεί σε διανυσματική μορφή (όπου  $\epsilon_r^* = \epsilon_r$ ), τότε η πραγματική και η φανταστική συνιστώσα για το εξεταζόμενο ισοδύναμο κύκλωμα πρέπει να εμφανίζουν διαφορά φάσης  $90^\circ$ . Το διανυσματικό άθροισμα σχηματίζει γωνία  $\delta$  με τον πραγματικό άξονα  $\epsilon_r'$ .



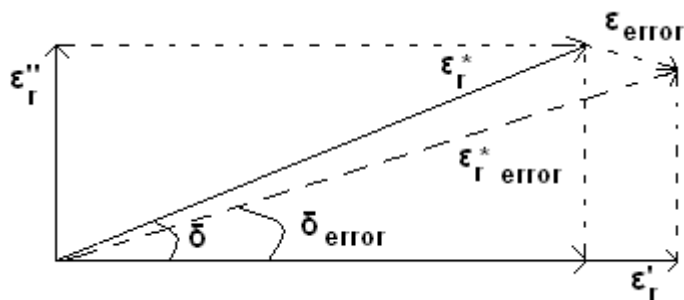
**Σχήμα 1.2** Διανυσματικό διάγραμμα της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς

Τα αναμενόμενα επίπεδα χαλάρωσης για κάθε υλικό προκύπτουν από την αναλογία εκλυόμενης προς αποθηκευόμενη ενέργεια στο χρόνο μιας περιόδου. Ανά κύκλο συχνότητας ισχύει:

$$\tan \delta = \frac{I_{loss}}{I_{charge}} = \frac{k''}{k'} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Για τα ισχυρά μονωτικά υλικά, το διάνυσμα  $\epsilon_r^*$  προσεγγίζει αυτό του  $\epsilon_r'$ , ενώ η  $\tan \delta$  τείνει στο μηδέν. Έτσι, όταν το μέτρο του διανυσματικού σφάλματος  $\epsilon_{error}$  της

μετρητικής διάταξης γίνει μεγαλύτερο του μέτρου του  $\epsilon_r''$  του μετρούμενου υλικού, η συνολικά μετρούμενη γωνία  $\delta_{\text{error}}$  μπορεί να εμφανισθεί και ως αρνητική.



**Σχήμα 1.3** Διανυσματικό διάγραμμα μέτρησης της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς λαμβάνοντας υπόψη το διάνυσμα σφάλματος

Επειδή λοιπόν το  $I_{\text{loss}}$  τείνει στο μηδέν πρέπει η γεωμετρία του συστήματος ηλεκτροδίων μέτρησης να είναι τέτοια ώστε να ενισχύει το σήμα του  $I_{\text{loss}}$ , προκειμένου να μπορεί να καταγραφεί από μια υψηλής ακρίβειας γέφυρα LCR σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Αυτό το πετυχαίνουμε είτε με αύξηση του εμβαδού των οπλισμών, είτε με επιλογή των κατάλληλων υλικών για την κατασκευή του κελιού μετρήσεων.

## 2.3 Ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών

### 2.3.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες μονωτικών υλικών

Οι σημαντικότερες διηλεκτρικές ιδιότητες των μονωτικών υλικών είναι οι παρακάτω:

1. ειδική αντίσταση όγκου και επιφανείας
2. μιγαδική επιτρεπτότητα, που περιλαμβάνει τη διηλεκτρική σταθερά και τις ηλεκτρικές απώλειες του υλικού οι οποίες εκφράζονται μέσω της  $\tan\delta$ . Τα μεγέθη αυτά μεταβάλλονται με τη συχνότητα οπότε η μελέτη τους πρέπει να επικεντρώνεται στην περιοχή συχνοτήτων που ενδιαφέρουν ανάλογα με την εφαρμογή.

Οι ιδιότητες δεν είναι σταθερές για κάθε υλικό, αλλά μεταβάλλονται ανάλογα με τη συχνότητα, τη θερμοκρασία, την κατεύθυνση του υλικού, το μίγμα, την πίεση λειτουργίας και την όλη δομή του υλικού. Για παράδειγμα η διηλεκτρική σταθερά ενός μίγματος εξαρτάται από την αναλογία των συστατικών του. Ορισμένα υλικά δίνουν διαφορετικές τιμές διηλεκτρικών ιδιοτήτων όταν μετρούνται σε διαφορετικές κατευθύνσεις (ανισοτροπικά υλικά).

### 2.3.2 Ειδική αγωγιμότητα όγκου ( $\sigma$ ) & ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα ( $\sigma_e$ )

Τα δύο αυτά είδη αγωγιμότητας εμφανίζονται στα στερεά μονωτικά σώματα και ισχύει ότι  $\sigma \ll \sigma_e$ . Η ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα ( $\sigma_e$ ) επηρεάζεται σημαντικά από την υγρασία του περιβάλλοντος και την επιφανειακή ρύπανση του σώματος. Είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία του ρεύματος ερπυσμού, ποσότητας σχετικά ασταθούς. Η κατανομή όμως της πυκνότητας αυτού του ρεύματος δεν είναι ομοιόμορφη, διότι οι φορείς του ακολουθούν κατά προτίμηση ορισμένους αγωγίμους δρόμους διαρροής στην επιφάνεια ή ρωγμές του σώματος. Η ειδική αντίσταση όγκου είναι μεγάλη για τους μονωτές και μικρή για τα διηλεκτρικά.

### 2.3.3 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά

Όταν τα μονωτικά υλικά βρίσκονται υπό την επίδραση Η.Π. απορροφούν έστω και λίγη ενέργεια από το πεδίο, άρα υπάρχει μια ανεπιθύμητη απώλεια ενέργειας, η οποία μετατρέπεται κυρίως σε θερμότητα. Σε περίπτωση που δεν αποβάλλεται η θερμότητα αυτή από το υλικό προς το περιβάλλον με ταχύ ρυθμό, προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας των υλικών με αποτέλεσμα την κακή λειτουργία, την εκδήλωση πιθανών βλαβών ή και την πρόωρη καταστροφή των ηλεκτροτεχνικών διατάξεων που τα εμπεριέχουν.

Πιο συγκεκριμένα κάτω από συνεχή τάση η απορρόφηση ενέργειας οφείλεται στη δημιουργία ρεύματος διαρροής στο μονωτικό σώμα, οπότε η θέρμανση οφείλεται στο φαινόμενο Joule. Στα εναλλασσόμενα πεδία εμφανίζεται μία επιπλέον απορρόφηση ενέργειας και θέρμανση του σώματος που προκαλείται από τις περιοδικές πλώσεις και αποπλώσεις του, σύμφωνα με τους διάφορους μηχανισμούς πόλωσης. Η απώλεια ενέργειας ανά περίοδο και ανά μονάδα όγκου είναι:

$$W = \pi \cdot E_m^2 \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \tan \delta$$

Όπου  $E_m$  : μέγιστη τιμή πεδιακής έντασης του Η.Π.

$\tan \delta$ : εφαπτομένη απωλειών ή συντελεστής απορρόφησης ή διηλεκτρικές απώλειες.

Η εφαπτομένη απωλειών εκφράζει τη συμπεριφορά του υλικού για δεδομένες συνθήκες συχνότητας πεδίου, θερμοκρασίας κτλ. Η γωνία  $\delta$  δείχνει το χρονικό προβάδισμα με το οποίο το διηλεκτρικό υλικό παρακολουθεί τη μεταβολή του πεδίου σε ένα πυκνωτή, σε σύγκριση με τη λειτουργία του πυκνωτή εάν είχε διηλεκτρικό το κενό. Συγκεκριμένα σε ένα πυκνωτή που το διηλεκτρικό μέσο είναι ένα μονωτικό



υλικό, η τιμή της εφαιπτομένης απωλειών είναι ίση με την ενέργεια που απορροφάται από το πεδίο (κυρίως με τη μορφή θερμότητας) προς την ενέργεια που αποθηκεύεται και ανακτάται από τους οπλισμούς του πυκνωτή σε κάθε περίοδο.

#### 2.3.4 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών

Στο συνεχές πεδίο έχει σημασία να είναι μικρή η τιμή των μεγεθών  $\sigma$  και  $\sigma_e$ , ενώ στο εναλλασσόμενο πεδίο αναζητούνται υλικά με μικρό  $\epsilon_r$  και  $\tan\delta$  στις συχνότητες λειτουργίας που ενδιαφέρουν άμεσα. Η διηλεκτρική αντοχή είναι ίση με τη μέγιστη πεδιακή ένταση ( $E_{\delta,max}$ ) η οποία μπορεί να εφαρμοστεί στο υλικό χωρίς αυτό να χάσει τις μονωτικές του ιδιότητες. Το μέγεθος αυτό έχει βαρύτητα στην επιλογή υλικών για εφαρμογές σε διατάξεις υψηλών τάσεων. Εκτός από το κόστος και τη θερμική αντοχή, κριτήρια αποφασιστικής σημασίας για την αξιολόγηση των μονωτικών υλικών και την επιλογή τους στις διάφορες εφαρμογές είναι οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες, δηλαδή τα μεγέθη:  $\sigma$ ,  $\sigma_e$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\tan\delta$  και  $E_{\delta}$ .

Άλλες ιδιότητες των μονωτικών υλικών που αποκτούν μεγάλη σημασία σε ειδικότερες εφαρμογές είναι: η θερμική αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή, η χημική σταθερότητα, η υγροσκοπικότητα, η αντοχή στις ακτινοβολίες, η πυκνότητα, το ιξώδες στα υγρά μονωτικά, η αντοχή στη θέρμανση, η αντοχή σε βιολογικές επιδράσεις από έντομα και μικροοργανισμούς. Πολλές από τις ανωτέρω ιδιότητες των μονωτικών υλικών δεν έχουν σταθερές τιμές, αλλά είναι συνάρτηση και άλλων παραγόντων, όπως η συχνότητα του πεδίου, η θερμοκρασία, ο χρόνος και η υγρασία του σώματος.

Τα μεγέθη  $\epsilon_r$  και  $\tan\delta$  μεταβάλλονται σημαντικά με τη συχνότητα. Η υγρασία επηρεάζει προς το χειρότερο τις ιδιότητες των μονωτικών υλικών, πράγμα που φαίνεται μέσα από την υγροσκοπικότητα που είναι η τάση των υλικών να απορροφούν υγρασία από το περιβάλλον. Η θερμική αγωγιμότητα ορίζεται ως η δυνατότητα απαγωγής της θερμότητας που παράγεται στο υλικό λόγω των ηλεκτρικών απωλειών. Για τα περισσότερα μονωτικά υλικά η ειδική θερμική αγωγιμότητα είναι σχεδόν σταθερή για θερμοκρασίες από 20-100° C. Ανάλογα με τη χρήση του μονωτικού υλικού δίνουμε μεγαλύτερη σημασία στη μία ή στην άλλη ιδιότητά του.

Στις ηλεκτρικές μονώσεις υψηλών τάσεων σημαντικότερη είναι η μεγάλη διηλεκτρική αντοχή για την αποφυγή της ηλεκτρικής διάσπασης. Στους πυκνωτές επιδιώκεται η χρησιμοποίηση διηλεκτρικού από κατάλληλο μονωτικό υλικό, ώστε να

αποκτούν μεγάλη χωρητικότητα και να εξασφαλίζεται η αποθήκευση μεγάλου φορτίου στους οπλισμούς τους. Έτσι, εκτός από μεγάλη διηλεκτρική αντοχή, το διηλεκτρικό υλικό πρέπει να έχει και μεγάλη  $\epsilon_r$ , καθώς και τη δυνατότητα μορφοποίησης σε λεπτά πάχη.

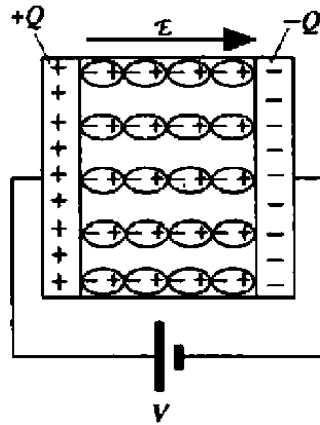
Επίσης για την αποφυγή μεγάλων απωλειών στα συνεχή ρεύματα ή στις χαμηλές συχνότητες είναι ανάγκη το διηλεκτρικό υλικό να έχει μεγάλη ειδική αντίσταση. Για τον ίδιο λόγο, στις υψίσυχνες εφαρμογές το υλικό πρέπει να έχει μικρή διηλεκτρική σταθερά ( $\epsilon_r$ ).

### 2.3.5 Μηχανισμοί πόλωσης

Σε χρονικά μεταβαλλόμενα συστήματα έχουμε ταυτόχρονη εμφάνιση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα διαδίδεται στον ελεύθερο χώρο με ταχύτητα:  $c = 3 \cdot 10^8 \frac{m}{sec}$ , διαθέτει ενεργειακό περιεχόμενο σε ευρύ φάσμα μηκών κύματος ( $\lambda=c/f$ ) και φυσικά όσο αυξάνεται η συχνότητα τόσο μειώνεται το μήκος κύματος.

Πολλά από τα θέματα που αναφέρονται στη διάδοση κύματος, συνδέονται με τη διηλεκτρική σταθερά των υλικών. Για παράδειγμα κατά την μετάβαση ενός κύματος από τον ελεύθερο χώρο στο εσωτερικό ενός υλικού, παρουσιάζεται μια μεταβολή της μιγαδικής αντίστασης στην επιφάνεια, οπότε μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο διαθλάται και μεταδίδεται μέσα στο υλικό. Στο εσωτερικό του υλικού η ταχύτητα και το μήκος κύματος μειώνονται και ισχύει για τον δείκτη διάθλασης:  $n = \sqrt{\epsilon_r} \Leftrightarrow \frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\epsilon_r}$ . Σε ένα χαλαρό υλικό αναμένεται κατά την εισαγωγή του να υπάρχει απώλεια ενέργειας, ενώ κατά τη μεταφορά του κύματος στο εσωτερικό υπάρχει απόσβεση της έντασης του κύματος.

Ένα υλικό μπορεί να αναπτύξει αρκετούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς που αναμένεται να συμβάλλουν στη διαμόρφωση της διηλεκτρικής του σταθεράς. Τα διηλεκτρικά υλικά εμφανίζουν μια χωρική κατανομή ηλεκτρικών φορτίων, που μπορεί να μεταβληθεί κατά την επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τα φορτία αυτά πολώνονται για να αντισταθμίσουν τα θετικά και αρνητικά φορτία και προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Το συνολικό φορτίο παραμένει σταθερό (Σχήμα 1.4).



**Σχήμα 1.4** Συμπεριφορά του διηλεκτρικού υλικού όταν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο

Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

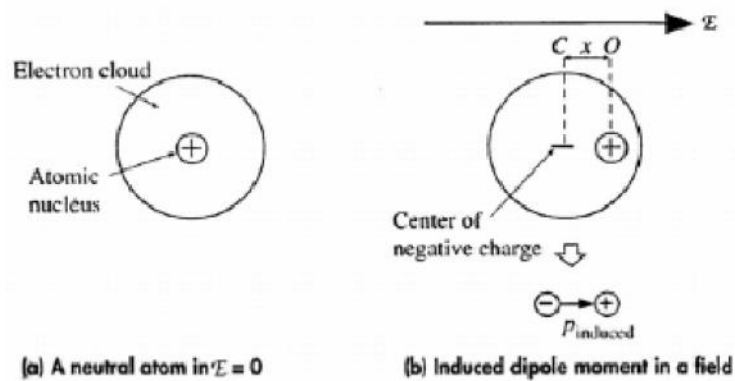
- **Η ηλεκτρονική (ατομική) πόλωση** επιδρά σε κάθε άτομο ή μόριο δεδομένου ότι τα κέντρα μάζας του νέφους ηλεκτρονίων που περιβάλλει τα άτομα θα μετατοπιστούν από το Η.Π. σχηματίζοντας δίπολα (σχήμα 1.5α). Αυτή η επίδραση είναι εξαιρετικά γρήγορη, μπορεί να παρατηρηθεί μέχρι τις οπτικές συχνότητες ( $10^{15} - 10^{16}$ Hz) και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

- **Η ιοντική πόλωση** αναφέρεται σε υλικά τα μόρια των οποίων διαμορφώνουν ιόντα που δε διαχωρίζονται από ασθενή Η.Π. ή χαμηλές θερμοκρασίες (ιοντικές ενώσεις). Εκτός από την ηλεκτρονική πόλωση που προκαλείται σε τέτοια μόρια από ένα Η.Π., εμφανίζονται επίσης και ελαστικές μετατοπίσεις των ιόντων δημιουργώντας επιπλέον δίπολα (σχήμα 1.5β). Ο μηχανισμός αυτός λειτουργεί μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες ( $10^{12} - 10^{13}$ Hz) και είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

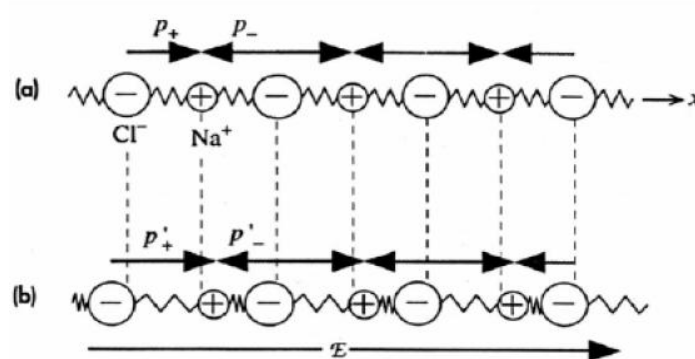
- **Η διπολική πόλωση (πόλωση προσανατολισμού)** αναφέρεται σε υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, με τους προσανατολισμούς στατιστικά ομοιόμορφα κατανεμημένους, λόγω της δράσης της θερμικής ενέργειας. Έτσι χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου η συνολική πόλωση είναι μηδέν. Όμως κάτω από την επιρροή του Η.Π., τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, οπότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση του P με το E του Η.Π (Σχήμα 1.5γ). Είναι αρκετά γρήγορος μηχανισμός και μπορεί να ακολουθήσει σε συχνότητες της τάξης των  $10^{11} - 10^{12}$ Hz. Επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εξασθενεί.

- Η **διεπιφανειακή πόλωση** παρατηρείται κυρίως σε μονωτικά υλικά που αποτελούνται από διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά όπως το χαρτί (κυτταρίνη) εμβαπτισμένο σε έλαιο. Ο κακός συνδυασμός διαφορετικών διηλεκτρικών υλικών προκαλεί, υπό την επίδραση ενός Η.Π., απόθεση κινούμενων θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών, διαμορφώνοντας έτσι κάποια είδη δίπολων (Σχήμα 1.5δ). Το φαινόμενο αυτό είναι αργό και γίνεται αντιληπτό στο φάσμα των συχνοτήτων ισχύος (μέχρι 1kHz). Η μεταφορά φορτίων από στάθμη σε στάθμη μπορεί επίσης να βοηθήσει στη δημιουργία πόλωσης. Είναι μια διαδικασία αργή, έντονα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και συναντάται συνήθως στις εφαρμογές ισχύος των μονωτικών υλικών.

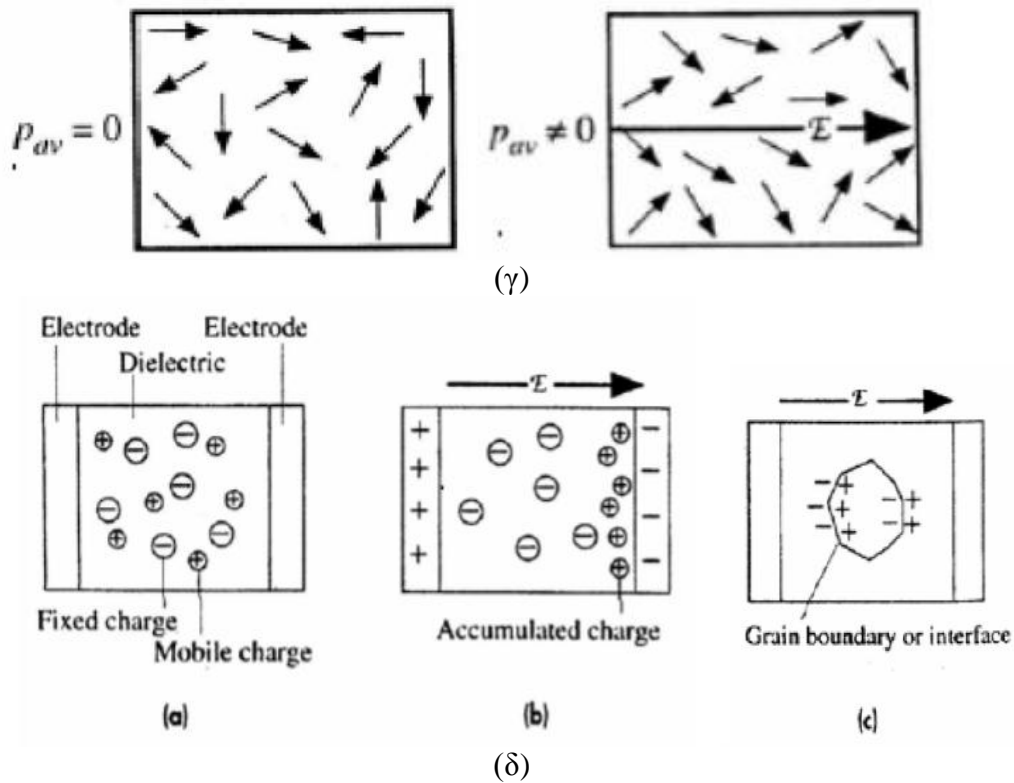
Συμπερασματικά, η διηλεκτρική πόλωση είναι αποτέλεσμα της σχετικής μετατόπισης θετικών και αρνητικών φορτίων σε ένα υλικό. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το Η.Π. δεν είναι ικανό να αναγκάσει τα φορτία να ξεφύγουν από τα αρχικά άτομα ή και από το υλικό, κάτι που θα προκαλούσε ηλεκτρική αγωγιμότητα.



(α)



(β)



**Σχήμα 1.5** Μηχανισμοί πόλωσης (α): ηλεκτρονική, (β): ιοντική, (γ): διπολική ή προσανατολισμού, και (δ): διεπιφανειακή πόλωση

Κάθε ένας από τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς πόλωσης συνδέεται με μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (απότομη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς σε δεδομένη συχνότητα) ή συχνότητα χαλάρωσης (σταδιακή μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της συχνότητας). Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, οι αργότεροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης εξαλείφονται, αφήνοντας μόνο τους ταχύτερους να συμβάλλουν στα φαινόμενα αποθήκευσης ενέργειας ( $\epsilon_r'$ ). Αντίστοιχα, ο συντελεστής απωλειών ( $\tan\delta$ ) επαυξάνεται σε κάθε κρίσιμη συχνότητα.

Τα φαινόμενα συντονισμού συνήθως συνδέονται με την ηλεκτρονική ή ατομική πόλωση. Τα φαινόμενα χαλάρωσης αναπτύσσονται κατά την πόλωση προσανατολισμού και τη διεπιφανειακή πόλωση και συνδέονται με τη μετατόπιση ιόντων, δίπολων ή και χωρικών φορτίων στον όγκο του υλικού.

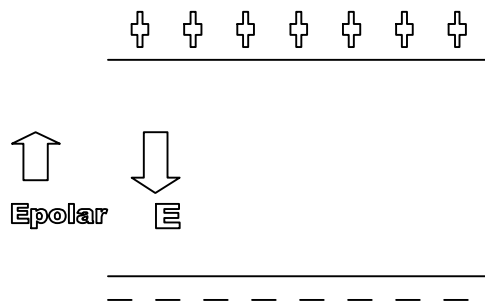
## 2.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις

### 2.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό

Η χωρητικότητα ενός ζεύγους παράλληλων φορτισμένων πλακών αυξάνει όταν εισάγεται ένα διηλεκτρικό υλικό. Ως γνωστό, η χωρητικότητα είναι

αντιστρόφως ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των πλακών ( $Q=CV$ ) και η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το ενεργό ηλεκτρικό πεδίο (effective). Επίσης ξέρουμε ότι το διηλεκτρικό χαρακτηρίζεται από τη σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  και η χωρητικότητα πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα αυτό. Γενικά για την χωρητικότητα ισχύει:

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot A}{d}, \text{ ενώ για το κενό είναι: } C = \frac{\epsilon_o \cdot A}{d}$$



**Σχήμα 1.6** Παράλληλες φορτισμένες πλάκες

$$\text{Ισχύουν: } E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{V}{d}, \quad E_{\text{effective}} = E - E_{\text{polarization}} = \frac{\sigma}{\epsilon_r \cdot \epsilon_o},$$

όπου  $\sigma$ : η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου.

Όταν το διηλεκτρικό τοποθετείται ανάμεσα σε φορτισμένες πλάκες, η πόλωση του μέσου παράγει ένα ηλεκτρικό πεδίο αντίθετης φοράς προς το πεδίο που δημιουργούν τα φορτία των πλακών. Η διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  ορίζεται για να δείξει το ποσό της μείωσης του ενεργού Η.Π.(effective).

Στα διηλεκτρικά υλικά υπάρχουν δύο ειδών απώλειες:

i) Ωμικές απώλειες: Υπάρχει διαφορά μεταξύ αντίστασης όγκου ( $R_v$ ) και επιφανειακής αντίστασης ( $R_s$ ). Η συνολική αντίσταση είναι:  $R_{\text{total}} = \frac{R_v \cdot R_s}{R_v + R_s}$ . Οι ωμικές απώλειες γίνονται αισθητές με την αύξηση της θερμοκρασίας του μονωτήρα, που είναι συχνά αξιοσημείωτη.

ii) Διηλεκτρικές απώλειες: Είναι το αποτέλεσμα αλλαγής της πολικότητας των στοιχειωδών τμημάτων του διηλεκτρικού που οφείλεται στην αλλαγή της φοράς του πεδίου σε κάθε περίοδο. Η αλλαγή αυτή προκαλεί ταλαντώσεις που παράγουν

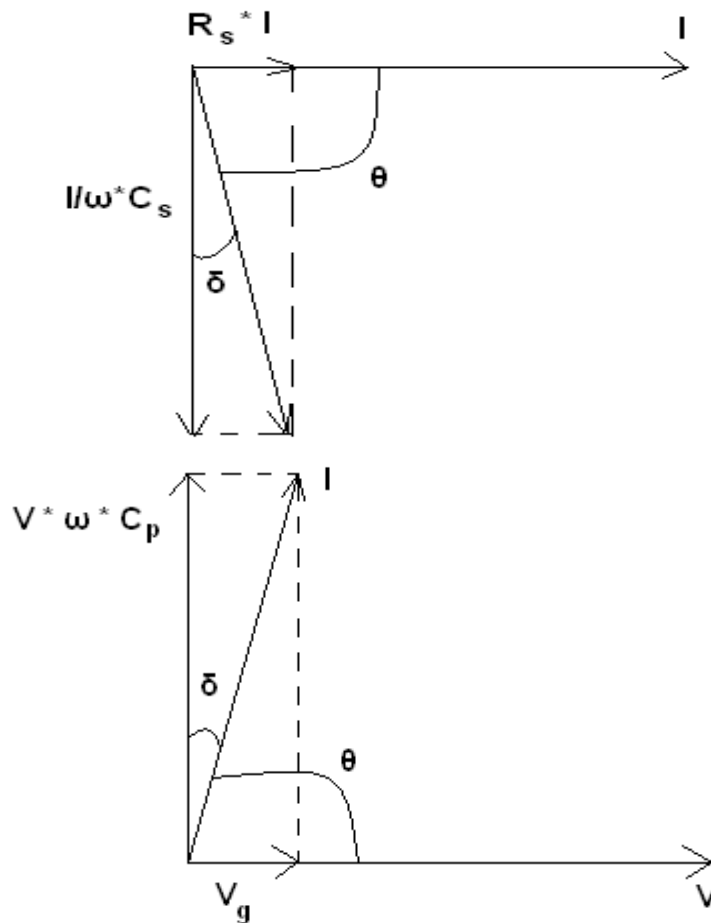
θερμότητα λόγω τριβής, άρα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται σε θερμότητα.

Το ποσό των απωλειών είναι:  $P = V_{rms}^2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C \cdot \tan \delta$ , όπου  $\tan \delta$  είναι ένα μέτρο των διηλεκτρικών απωλειών, εξαρτώμενο από τη συχνότητα.

#### 2.4.2 Σύγκριση σειριακού και παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει ένα πυκνωτή παραλλήλων πλακών μπορεί να αποτελείται από μια αντίσταση και μια χωρητικότητα συνδεδεμένες είτε σε σειρά είτε παράλληλα. Συνήθως γίνεται χρήση του παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος. Όμως, ορισμένες φορές είναι επιθυμητό να αναπαριστούμε ένα πυκνωτή σε μια δεδομένη συχνότητα λειτουργίας, με μια χωρητικότητα σε σειρά με μια αντίσταση.

Τα διανυσματικά διαγράμματα ρευμάτων και τάσεων για τα δύο ισοδύναμα κυκλώματα είναι αντίστοιχα (Σχήμα 1.7):



Σχήμα 1.7 Διανυσματικό διάγραμμα ρευμάτων και τάσεων

α) σειριακό και β) παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Παρακάτω δίνονται οι απαραίτητοι ορισμοί μεγεθών, προκειμένου να καθοριστούν οι αναλυτικές εξισώσεις που συνδέουν τα μεγέθη του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος με την μιγαδική διηλεκτρική σταθερά και την εφαπτομένη απωλειών, που έχουν προκύψει από το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα.

Σχέση μεταξύ σειριακών και παράλληλων μεγεθών:

$$\tan \delta = \omega \cdot R_S \cdot C_S = \frac{1}{\omega \cdot C_P \cdot R_P}, \quad \tan \delta = \cot \theta = \frac{X_P}{R_P} = \frac{G}{\omega \cdot C_P} = \frac{1}{\omega \cdot C_P \cdot R_P} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$

Αντικαθιστώντας βρίσκουμε τη σχέση μεταξύ παράλληλης χωρητικότητας και σειριακών μεγεθών:

$$C_P = \frac{C_S}{1 + \tan^2 \delta} \Rightarrow C_P = \frac{1}{1 + \omega^2 \cdot R_S^2 \cdot C_S^2}$$

Για τις αντιστάσεις  $R_S$ ,  $R_P$  ισχύει:  $\frac{R_P}{R_S} = \frac{1 + \tan^2 \delta}{\tan^2 \delta} = 1 + \frac{1}{\tan^2 \delta}$

Έτσι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς είναι:

$$\varepsilon_r' = \frac{C_P}{C_0} \Rightarrow \varepsilon_r' = \frac{C_S}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_S^2 \cdot C_S^2)}, \quad \varepsilon_r'' = \omega \cdot R_S \cdot C_S \cdot \varepsilon_r' = \frac{\omega \cdot R_S \cdot C_S^2}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_S^2 \cdot C_S^2)}$$

Αφού  $\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$  η σχέση για τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά είναι:

$$\varepsilon_r = \frac{C_S}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_S^2 \cdot C_S^2)} - j \cdot \frac{\omega \cdot R_S \cdot C_S^2}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_S^2 \cdot C_S^2)}$$

Η τελευταία σχέση περιγράφει τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά με τη βοήθεια του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος. Στη πράξη, πρέπει το λαμβανόμενο αποτέλεσμα για το εξεταζόμενο υλικό να μην εξαρτάται από τη μορφή του ισοδύναμου κυκλώματος που χρησιμοποιείται.

### 2.4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία καταγράφει τη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού σε σχέση με την συχνότητα και τη θερμοκρασία. Η μελέτη αυτή προδιαγράφει την ικανότητα μόνωσης του υλικού, αφού λαμβάνει υπόψη την εκδήλωση φαινομένων χαλάρωσης στις λειτουργικές συνθήκες των εξεταζόμενων υλικών. Τα φαινόμενα χαλάρωσης μεταβάλλουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά του



υλικού και επιτρέπουν την αποθήκευση περισσότερης ηλεκτρικής ενέργειας στον όγκο του.

Οι μέθοδοι μέτρησης της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (dielectric response methods) είναι βασισμένες στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ γνωστών ηλεκτρικών ποσοτήτων. Τα διανύσματα της μακροσκοπικής πόλωσης  $P$  και της έντασης  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου, έχουν την ίδια κατεύθυνση και συνδέονται με τη σχέση  $P = \chi \cdot \varepsilon_0 \cdot E$  (1) όπου  $\chi$ : η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού. Το  $\chi$  απεικονίζει όλα τα είδη πόλωσης και είναι καθαρός αριθμός, ενώ για το κενό ισούται με το μηδέν. Το  $\varepsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$  As/Vm, είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, αριθμός που συνδέει τις μονάδες ηλεκτρικού πεδίου (V/m) με τις μονάδες της ηλεκτρικής μετατόπισης.

Όλες οι διαδικασίες πόλωσης ελαττώνουν τα ηλεκτρικά φορτία στα ηλεκτρόδια, μόλις εφαρμοστεί μια τάση. Από την παραπάνω εξίσωση (1) προκύπτει πως η πόλωση  $P$  θα αλλάξει ή θα εξαφανιστεί αν το πεδίο αλλάξει ή μηδενιστεί αντίστοιχα. Σε οποιοδήποτε διηλεκτρικό ( $\chi > 0$ ) μια οποιαδήποτε μείωση του  $E$  θα οδηγήσει σε σταδιακή αποπόλωση ή χαλάρωση (μείωση της πόλωσης). Με αυτό τον τρόπο, οι διηλεκτρικές ιδιότητες γίνονται δυναμικές ποσότητες στο πεδίο του χρόνου ή της συχνότητας. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι διηλεκτρικές ποσότητες εξαρτώνται λίγο ως πολύ από τη θερμοκρασία και γι' αυτό είναι ανάγκη να λαμβάνεται υπόψη σε οποιαδήποτε σύγκριση ή μέτρηση αυτών των ποσοτήτων.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Κ.Θ. Δέρβος, Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
2. E.M. Purcell, Ηλεκτρισμός και μαγνητισμός, Σειρά Φυσικής του Berkeley, Τόμος 2, Μετάφραση από τη 2<sup>η</sup> αγγλική έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
3. S.O. Kasap, Principles of electrical engineering materials and devices, Revised Edition, McGraw-Hill, 2000.
4. A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectrics Press, London, UK, 1983.
5. A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 32, No. 14, pp. R57-R70, 1999.
6. A. Priou, Ed. Dielectric Properties of Heterogeneous Materials, Progress in Electromagnetic Research (PIER), Vol. 6, Elsevier, New York, USA, 1992.
7. Κ. Καγκαράκης, Μαθήματα στα ηλεκτροτεχνικά υλικά - 1, Συμμετρία, Αθήνα, 1994.
8. Γ.Μ. Τσαγκάρης, Θέματα προχωρημένης φυσικοχημείας, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1993.
9. Κ.Θ. Δέρβος, Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007.
10. ASTM Standard D150-98, Standard test methods for AC loss characteristics and permittivity (dielectric constant) of solid electrical insulation, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2004.
11. Basics of measuring dielectric properties of materials, Application Note 1217-1, Hewlett-Packard Company, USA, 1992.
12. C.T. Dervos, C.D. Paraskevas, P.D. Skafidas, P. Vassiliou, A Complex Permittivity Based Sensor for the Electrical Characterization of High-Voltage Transformer Oils, Sensors, Vol. 5, No. 4-5, pp. 302-16, 2005.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Κεραμικά διηλεκτρικά υλικά**

Η αύξηση των τιμών του  $k'$  στις υψηλές συχνότητες μετά τη θερμική κατεργασία αποτελεί ιδιαίτερα ενδιαφέρον και ενθαρρυντικό αποτέλεσμα, ιδιαίτερα μάλιστα όταν συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της  $\tan\delta$ . Είναι γενικά επιθυμητή η κατασκευή υλικών με αυξημένη σχετική διηλεκτρική σταθερά, διατηρώντας παράλληλα τις απώλειες σε χαμηλά επίπεδα. Στην συγκεκριμένη παρατήρηση στηρίζεται και η παρούσα έρευνα που σκοπό έχει να διερευνήσει τους μηχανισμούς που επηρεάζουν τις διηλεκτρικές ιδιότητες (μιγαδική επιτρεπτότητα, ισοδύναμα σχετική διηλεκτρική σταθερά και εφαπτομένη απωλειών) των κεραμικών υλικών που επιλέχθηκαν και τα οποία θα παρουσιαστούν εκτενώς στη συνέχεια, σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (από 20 Hz έως 1 MHz, δηλαδή σχεδόν 5 τάξεις μεγέθους) και να τους συσχετίσει με περιβαλλοντικές επιρροές.

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται τοποθετώντας το προς μελέτη δείγμα μεταξύ των πλακών ενός πυκνωτή. Για το λόγο αυτό το δείγμα πρέπει να είναι στερεό, με σαφώς καθορισμένο σχήμα και επίπεδες επιφάνειες. Για τα περισσότερα υλικά, αυτή η απαίτηση ικανοποιείται μορφοποιώντας τις κόνιες σε συμπαγή δισκία καθορισμένης διαμέτρου με τη βοήθεια μηχανικής πίεσης. Τα δισκία αυτά μπορούν να υφίστανται στη συνέχεια θερμική κατεργασία με στόχο τη μετατροπή σε κεραμικό. Ο όρος περιβαλλοντικές επιρροές είναι αρκετά ευρύς και σε αυτόν περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων τα ακόλουθα :

- Η σύσταση και μορφολογία του υλικού. Σε ένα συμπαγές υλικό, οι ιδιότητές του παρατηρούνται κατά κύριο λόγο στον όγκο του. Όταν όμως έχει τη μορφή κόνιας, οι επιμέρους κόκκοι αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε μεγάλο βαθμό. Η κατανομή μεγέθους των κόκκων και ο βαθμός συμπίεσής τους είναι οι κύριοι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη όταν αυτοί αποτελούνται από το ίδιο υλικό. Επιπλέον, όταν κάθε κόκκος περιβάλλεται και από κόκκους διαφορετικής χημικής σύστασης, οι ιδιότητες του μείγματος επηρεάζονται όχι μόνο από τις ιδιότητες κάθε υλικού ξεχωριστά, αλλά και από τον τρόπο αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.

- Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Ένα διηλεκτρικό υλικό χρησιμοποιείται σε ευρύ φάσμα συνθηκών, που εξαρτάται από την εφαρμογή, και οι τιμές των ιδιοτήτων του επηρεάζονται από τις συνθήκες αυτές. Οι συνθήκες που λαμβάνονται υπόψη εδώ είναι η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος χώρου. Η θερμοκρασία του χώρου (άρα και του υλικού) καθορίζει

την εσωτερική του ενέργεια και την κατανομή των στοιχειωδών σωματιδίων του στις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις, επομένως και το βαθμό πόλωσης από ηλεκτρικό πεδίο. Από την άλλη, ο βαθμός σχετικής υγρασίας επηρεάζει την απορρόφηση νερού από το διηλεκτρικό, πράγμα σημαντικό τόσο σε μικροσκοπικό επίπεδο (τα μόρια του νερού είναι ισχυρά δίπολα) όσο και σε μακροσκοπικό (εμφάνιση ρευμάτων διαρροής).

- Η θερμική κατεργασία. Τα μελετούμενα υλικά υποβάλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των 700-1000°C) και ενώ το διάστημα θέρμανσης δεν ξεπερνά τις λίγες ώρες, οι επιδράσεις που υφίστανται τα υλικά είναι μόνιμες. Συγκεκριμένα, οι παρατηρούμενες μεταβολές μπορούν να διακριθούν σε μακροσκοπικές (μεταβολή μεγέθους δείγματος, αλλαγή χρώματος), μικροσκοπικές (αλλαγή μεγέθους κόκκων, σχηματισμός κεραμικού), κρυσταλλικές (αλλαγή κρυσταλλικής δομής) και χημικές (διάσπαση ανθρακικών αλάτων, σχηματισμός σύνθετων οξειδίων). Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν την τιμή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων με ποικιλία τρόπων. Οι κύριοι παράγοντες που διερευνώνται είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος της θέρμανσης, που έχουν διαφορετική επίδραση σε κάθε υλικό ή μείγμα.

- Η απορρόφηση υγρασίας. Εξετάζεται η επίδραση της ρόφησης μορίων ή και ατμών νερού στις διηλεκτρικές ιδιότητες κρυσταλλικών κονιαμάτων όταν οι πούδρες των υλικών εκτίθενται σε διαφορετικά επίπεδα υγρασίας. Διερευνούνται οι προξενούμενες μεταβολές πόλωσης στα κονιάματα μετά από την εφαρμογή κατάλληλης διαδικασίας αφύγρανσης, δηλαδή είτε με ξήρανση σε υψηλό κενό ( $10^{-6}$  mbar) είτε με θέρμανση στον αέρα σε θερμοκρασίες έως 600° C.

### 3.1 Γενικά

Ένα υλικό για να χαρακτηριστεί ως κεραμικό πρέπει, όπως ορίζεται σε διεθνή κλίμακα (European Ceramic Society, American Ceramic Society), να υποστεί θερμική κατεργασία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των 1000°C είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας του είτε κατά τη χρήση του.

Τα κεραμικά είναι ανόργανα, μη μεταλλικά υλικά αποτελούμενα από μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία, κυρίως οξυγόνο, που συνδέονται μεταξύ τους με ιοντικούς κύρια και σε μικρότερο βαθμό με ομοιοπολικούς δεσμούς. Γενικά είναι σκληρά και εύθραυστα με χαμηλή αντοχή στην παραμόρφωση (toughness) και μικρή ολκιμότητα (ductility). Είναι καλοί ηλεκτρικοί και θερμικοί μονωτές λόγω της έλλειψης ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Εμφανίζουν υψηλά σημεία τήξης και σταθερότητα ακόμα και σε ακραίες συνθήκες εξαιτίας της σταθερότητας των δεσμών τους. Για αυτές τους τις ιδιότητες, οι οποίες θα αναλυθούν εκτενέστερα στη συνέχεια [1],[2], τα κεραμικά είναι πολύ χρήσιμα σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα σημεία τήξης κάποιων κεραμικών υλικών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1):

Κεραμικό	Σ.Τ.(°C)	Κεραμικό	Σ.Τ.(°C)
TiC(καρβίδιο του τιτανίου)	3120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (οξείδιο του αλουμινίου)	2050
MgO(οξείδιο του μαγνησίου)	2798	SiO <sub>2</sub> (οξείδιο του πυριτίου)	1715
SiC(καρβίδιο του πυριτίου)	2500	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (νιτρίδιο του πυριτίου)	1900
B <sub>4</sub> C(καρβίδιο του βορίου)	2450	TiO <sub>2</sub> (οξείδιο του τιτανίου)	1775

**Πίνακας 1** Σημεία τήξης «απλών» κεραμικών υλικών

Τα κεραμικά μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα παραδοσιακά κεραμικά και τα προηγμένης τεχνολογίας κεραμικά. Τα παραδοσιακά κατασκευάζονται από τρία κυρίως υλικά: άργιλο, οξείδιο του πυριτίου (silica – SiO<sub>2</sub>) και αστρίους (feldspar). Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα τούβλα, τα κεραμίδια και η πορσελάνη η οποία χρησιμοποιείται και στην κατασκευή μονωτήρων. Τα προηγμένης τεχνολογίας κεραμικά έχουν σαφώς καθορισμένη χημική σύσταση (καθαρά κεραμικά – compounds) και η ευρεία χρήση τους οφείλεται στις θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Τα στερεά διηλεκτρικά που μελετώνται στην παρούσα έρευνα είναι ανόργανα υλικά σε μορφή λεπτής κονίας (powder) σχεδόν σφαιρικών σωματιδίων (κόκκων), με διαστάσεις που βρίσκονται στο διάστημα

μετάβασης από την περιοχή του μικροκρυστάλλου προς αυτή του νανοκρυστάλλου. Οι παράγοντες που καθορίζουν τη χωρική διευσθέτηση των κόκκων είναι οι δυνάμεις μεταξύ τους (van der Waals και ηλεκτροστατικές), που επικρατούν έναντι των βαρυτικών δυνάμεων, και τα συσσωματώματα που σχηματίζουν οι κόκκοι νανοσκοπικού μεγέθους, οι οποίοι συνήθως δεν συμπεριφέρονται ως ξεχωριστά σωματίδια [3],[4].

### 3.2 Κρυσταλλική δομή

Τα κεραμικά κατά κύριο λόγο έχουν κρυσταλλική δομή στην οποία τα άτομα του υλικού επαναλαμβάνονται με την ίδια γεωμετρία σε ολόκληρο τον κρύσταλλο. Υπάρχουν, επίσης, κεραμικά σε άμορφη μη κρυσταλλική δομή όπως το γυαλί.

Οι δεσμοί στα κρυσταλλικά κεραμικά είναι μεικτοί ιοντικού και ομοιοπολικού χαρακτήρα. Το ποσοστό κάθε είδους δεσμών στο υλικό μπορεί να υπολογιστεί μέσω των διαφορών ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων του υλικού και με χρήση της εξίσωσης του Pauling. Το ποσοστό του ιοντικού χαρακτήρα στον δεσμό δίνεται από τον τύπο:

$$\% \text{ ιοντ.χαρακτήρας} = [1 - \exp(-0.25 \{X_a - X_b\}^2)] \cdot 100\%,$$

όπου  $X_a$  και  $X_b$  οι ηλεκτραρνητικότητες των ατόμων A και B.

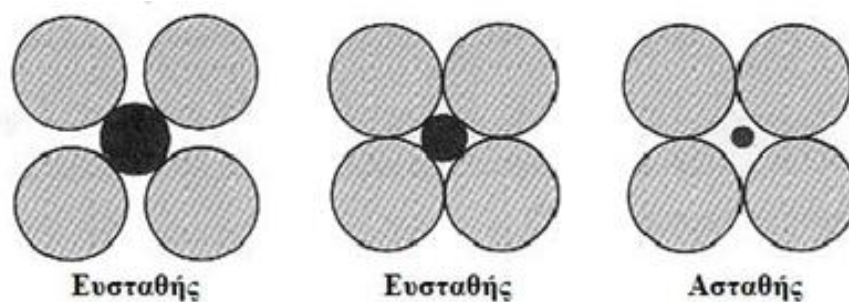
Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του ιοντικού χαρακτήρα των δεσμών. Το ποσοστό αυτό διαφέρει σημαντικά ακόμα και μεταξύ των «απλών» κεραμικών και είναι σημαντικό γιατί καθορίζει σε κάποιο βαθμό την κρυσταλλική δομή του υλικού. Παραδείγματα παρατίθενται στον Πίνακα 2.

<b>Κεραμικό</b>	<b>Διαφορά ηλεκτραρνητικότητας</b>	<b>Ποσοστό(%) ιοντικού χαρακτήρα</b>	<b>Ποσοστό(%) ομοιοπολικού χαρακτήρα</b>
MgO	2.3	73	27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	63	37
SiO <sub>2</sub>	1.7	51	49
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.2	30	70
SiC	0.7	11	89

**Πίνακας 2** Ποσοστό ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών σε «απλά» κεραμικά

Όταν υπάρχει ιοντικός δεσμός μεταξύ ατόμων, οι ενέργειες τους μειώνονται λόγω του σχηματισμού των ιόντων και του χημικού τους δεσμού στη συνέχεια. Επιπλέον, όσο πιο κοντά είναι μεταξύ τους τα ιόντα, τόσο πιο ευσταθής είναι η κατάσταση του υλικού και αυτό πιο αδρανές.

Για λόγους σταθερότητας, όσο το δυνατόν περισσότερα ανιόντα (προέρχονται από τα μη μεταλλικά στοιχεία), περιβάλλουν ένα κεντρικό κατιόν (προέρχεται από τα μεταλλικά στοιχεία). Όμως τα ανιόντα πρέπει να είναι «σε επαφή» με το κατιόν, αλλιώς αυτό μπορεί να κινείται ανάμεσα τους και τότε η δομή να είναι ασταθής. Το αριθμητικό μέγεθος που περιγράφει το παραπάνω είναι ο λόγος των ακτίνων του κεντρικού κατιόντος προς των περιφερειακών ανιόντων. Όταν τα ανιόντα εφάπτονται μεταξύ τους και με το κεντρικό κατιόν τότε ο λόγος ονομάζεται κρίσιμος λόγος ακτίνων (critical radius ratio). Για να είναι σταθερή η δομή πρέπει ο λόγος να είναι μεγαλύτερος ή ίσος της κρίσιμης τιμής (Σχήμα 3.1).



**Σχήμα 3.1** Σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής σε σχέση με τον λόγο ακτίνων κατιόντος και ανιόντων

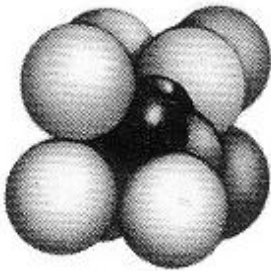
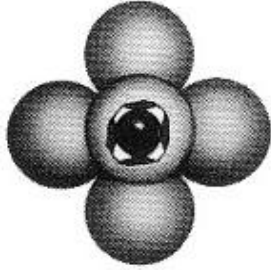
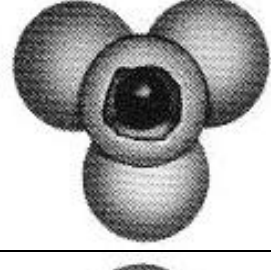
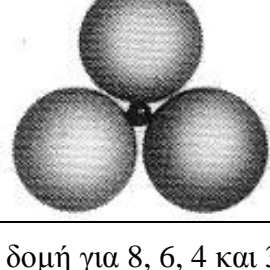
Επιπλέον, πρέπει να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Δηλαδή, δεν πρέπει να υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και την θερμότητα.

Έτσι, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σχετική θέση των ιόντων στον κρύσταλλο είναι:

- Το σχετικό μέγεθος των ιόντων, τα οποία θεωρούμε σαν σφαίρες με καθορισμένη ακτίνα.
- Η ανάγκη να αλληλοεξουδετερωθούν τα ηλεκτροστατικά φορτία ώστε το υλικό να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.

Οι δομές που προκύπτουν για κάθε υλικό ποικίλλουν ως προς το σχήμα και ως προς τις διαστάσεις. Η κυβική, η οκταεδρική, η τετραεδρική, και η τριγωνική δομή

είναι αυτές που συναντώνται πιο συχνά. Για 8, 6, 4 και 3 ανιόντα γύρω από το κεντρικό κατιόν έχουμε τους κρίσιμους λόγους ακτίνων και τις δομές που φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 3.

Διάταξη ανιόντων γύρω από το κεντρικό κατιόν	Κρίσιμος λόγος ακτίνων	Κρυσταλλική δομή
Γωνίες κύβου	0,732	
Γωνίες οκτάεδρου	0,414	
Γωνίες τετράεδρου	0,225	
Γωνίες τριγώνου	0,155	

**Πίνακας 3** Κρίσιμος λόγος ακτίνων και κρυσταλλική δομή για 8, 6, 4 και 3 ανιόντα γύρω από το κατιόν

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές των πυριτικών υλικών (silicates), δηλαδή των υλικών που περιέχουν πυρίτιο και οξυγόνο ως κύρια στοιχεία.



Το θεμελιώδες δομικό στοιχείο τους είναι η πυριτική ρίζα  $\text{SiO}_4^{4-}$  που έχει τετραεδρική μορφή. Ο δεσμός Si-O είναι 50% ιοντικός και 50% ομοιοπολικός, και εξαιτίας αυτού κάθε οξυγόνο έχει ένα διαθέσιμο ηλεκτρόνιο. Έτσι μπορούν να σχηματιστούν δεσμοί με διάφορα στοιχεία και να αναπτυχθούν κρύσταλλοι προς διάφορες κατευθύνσεις.

### 3.3 Επεξεργασία

Τα περισσότερα κεραμικά υλικά κατασκευάζονται με επεξεργασία κονιάς (powder) του υλικού. Η επεξεργασία περιλαμβάνει τρία στάδια:

1. Την προετοιμασία του υλικού
2. Την μορφοποίηση του για καλύτερη πυκνότητα κόκκων (packing density), και
3. Την θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε οι κόκκοι να ενωθούν μεταξύ τους.

#### 3.3.1 Προετοιμασία του υλικού

Τα κεραμικά παρασκευάζονται από πρώτες ύλες οι οποίες ποικίλλουν για κάθε εφαρμογή ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Επειδή πολύ σημαντικό ρόλο παίζει το πακετάρισμα των κόκκων του υλικού, αυτό πρέπει να αλεστεί ώστε να έχει όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος κόκκων. Τέλος, προστίθενται οι επιθυμητές προσμίξεις, επίσης σε μορφή κονιάς, ώστε να προκύψει το κατάλληλο για την εφαρμογή μείγμα. Η ανάμιξη γίνεται είτε σε υγρό είτε σε ξηρό περιβάλλον.

#### 3.3.2 Μορφοποίηση του υλικού

Τα κεραμικά παίρνουν το επιθυμητό σχήμα με συμπίεση των κόκκων του υλικού, ύστερα από διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον και σε σταθερό ή εύκαμπτο καλούπι.

**Συμπίεση (Pressing):** Το υλικό το οποίο βρίσκεται σε μορφή κονιάς τοποθετείται σε συμπαγές καλούπι και του ασκείται η επιθυμητή πίεση για το κατάλληλο χρονικό διάστημα. Έτσι παίρνουμε προϊόντα με τις απαιτούμενες για την εφαρμογή διαστάσεις.

**Συμπίεση με ξήρανση (Dry pressing):** Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την κατασκευή υλικών με πολύ μεγάλη θερμική αντοχή (high-heat-resistant-materials)

και κεραμικών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Στο καλούπι μαζί με το υλικό προστίθεται μικρή ποσότητα από νερό ή κάποιο οργανικό συνδετικό υλικό (binder). Με την πίεση που ασκείται στο καλούπι, το υλικό παίρνει την επιθυμητή μορφή και ταυτόχρονα αποβάλλεται μεγάλη ποσότητα νερού ή binder. Με την θερμική επεξεργασία που θα ακολουθήσει αυτό θα απομακρυνθεί εντελώς. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται γιατί προσφέρει ομοιομορφία και μεγάλη ταχύτητα παραγωγής. Μέχρι πέντε χιλιάδες κομμάτια το λεπτό μπορούν να παρασκευασθούν στη βιομηχανία με εφαρμογή της.

**Ισοστατική Συμπίεση (Isostatic pressing):** Το υλικό τοποθετείται σε ένα εύκαμπτο αεροστεγές καλούπι στο οποίο ασκείται υδραυλική συμπίεση. Με την πίεση η κονία συμπακνώνεται σε όλες τις κατευθύνσεις ομοιόμορφα και το τελικό προϊόν έχει το επιθυμητό σχήμα.

**Θερμή συμπίεση (Hot pressing):** Σε αυτή την μέθοδο εφαρμόζονται ταυτόχρονα η πίεση για την μορφοποίηση και η θέρμανση για την απόκτηση των επιθυμητών ιδιοτήτων. Το καλούπι μπορεί να είναι σταθερό (hot pressing - HP) ή ισοστατικό (hot isostatic pressing - HIP). Χρησιμοποιείται για την παραγωγή κεραμικών υψηλής πυκνότητας και βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων.

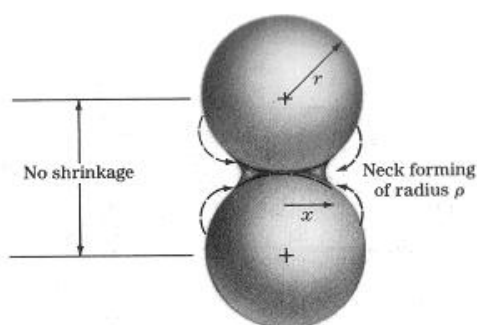
**Εκβολή (Extrusion):** Για να παράγουμε κεραμικά με απλές τομές ή σε σχήματα με τρύπες μπορούμε να εκβάλλουμε το υλικό όταν βρίσκεται σε εύπλαστη κατάσταση (plastic state) από καλούπι. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην παραγωγή τούβλων, σωλήνων αποχέτευσης και ηλεκτρικών μονωτών. Συνήθως χρησιμοποιείται μία μηχανή εκβολής τύπου κενού με κοχλία (vacuum-auger type extrusion machine) όπου το εύπλαστο κεραμικό υλικό (για παράδειγμα πηλός και νερό) πιέζεται μέσα σε καλούπι από χάλυβα ή άλλο μείγμα από ένα μηχανοκίνητο κοχλία. Ορισμένα ειδικά κεραμικά προηγμένης τεχνολογίας παράγονται συχνά με χρήση πιστονιού εκβολής σε υψηλή πίεση.

**Θερμική κατεργασία:** Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο στην παρασκευή των περισσότερων κεραμικών αφού εδώ αποκτούν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες τους.

Θέρμανση και απομάκρυνση των συνδετικών υλικών: Ο σκοπός της διεργασίας αυτής είναι η απομάκρυνση της υγρασίας πριν το υλικό θερμανθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες ώστε να μην υπάρξουν ρωγμές. Η θερμοκρασία εδώ είναι περίπου 100°C για αρκετά μεγάλο διάστημα που φτάνει ακόμα και τη μία μέρα για μεγάλα κομμάτια. Για την απομάκρυνση των οργανικών συνδετικών υλικών (binder) χρειάζονται μεγαλύτερες θερμοκρασίες, περίπου 200 έως 300°C.

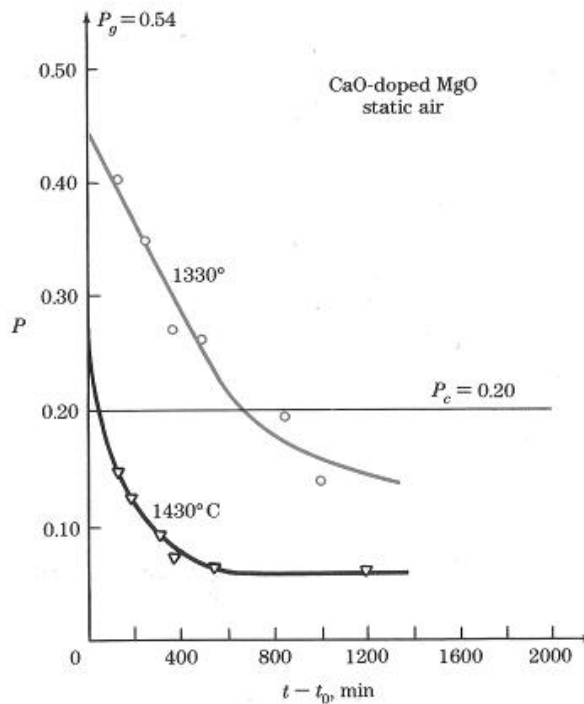
**Πυροσυσσωμάτωση (Sintering):** Έτσι ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία οι κόκκοι του υλικού ενώνονται μεταξύ τους με διάχυση στερεάς κατάστασης (solid-state diffusion). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα πορώδες σύνολο συμπιεσμένων κόκκων να μετατραπεί σε συμπαγές και σχεδόν ενιαίο υλικό (κεραμικό). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται αν το κεραμικό έχει σαν κύριο συστατικό, φερρίτες, τιτανικές ενώσεις (titanates) και βηρυλλία (οξειδίο του βηρυλλίου).

Με τη μέθοδο αυτή, οι κόκκοι συνενώνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, τουλάχιστον 1000°C, οι οποίες όμως δεν ξεπερνούν το σημείο τήξης του υλικού. Στην πυροσυσσωμάτωση, μεταξύ γειτονικών κόκκων έχουμε διάχυση ατόμων και έτσι οι κόκκοι συνδέονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς (Σχήμα 3.2).



**Σχήμα 3.2** Το αποτέλεσμα της διάχυσης ατόμων μεταξύ της επιφάνειας δύο γειτονικών κόκκων κατά τη πυροσυσσωμάτωση. Η δημιουργία του «λαιμού» ενώνει τους δύο κόκκους.

Δεν μεταβάλλεται η κρυσταλλική δομή του υλικού, παρά μόνο στην επιφάνεια του κόκκου. Καθώς προχωράει η διαδικασία, όλο και μεγαλύτεροι, ανάλογα με την ενέργεια, κόκκοι σχηματίζονται και το υλικό γίνεται λιγότερο πορώδες. Επίσης, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα εξελίσσεται το φαινόμενο (Σχήμα 3.3). Στο τέλος της διαδικασίας, το υλικό φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας όπου το μέγεθος των κόκκων είναι σταθερό.



**Σχήμα 3.3** Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα του sintering.

Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός μείωσης των πόρων και τόσο καλύτερο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται.

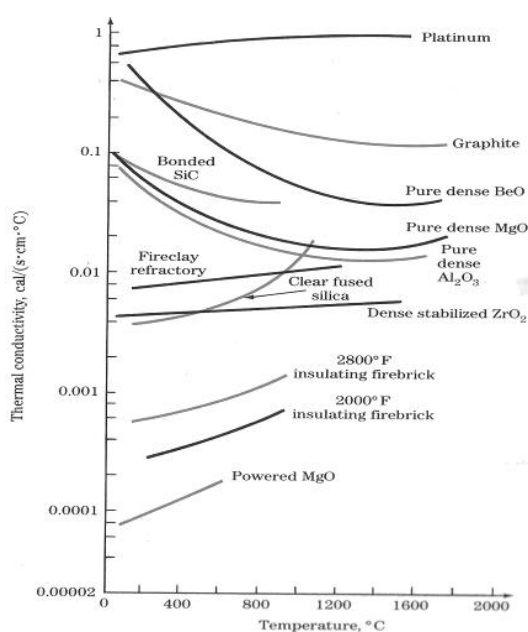
Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει το φαινόμενο αυτό είναι η τάση για μετάβαση του συστήματος σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η υψηλή συνολικά ενέργεια επιφάνειας των αρχικών μεμονωμένων κόκκων αντικαθίσταται από την χαμηλότερη ενέργεια που αφορά την συνολική επιφάνεια του προϊόντος που προέκυψε.

**Εφυάλωση (Vitrification):** Κάποια κεραμικά προϊόντα, όπως η πορσελάνη, τα πήλινα αντικείμενα και ορισμένα κεραμικά που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική περιέχουν μία υαλώδη φάση (glass phase). Αυτή λειτουργεί σαν μέσο ώστε η διάχυση να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι συμβαίνει στο υπόλοιπο μέρος του κεραμικού. Κατά τη θέρμανση τους, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της εφυάλωσης. Τότε η υαλώδης φάση υγροποιείται και γεμίζει τους πόρους μεταξύ των κόκκων ενώ μπορεί να αντιδράσει και με κάποιους από αυτούς. Όταν το υλικό αφήνεται στη συνέχεια να κρυώσει, το υγρό στερεοποιείται και σχηματίζει ένα υαλώδες πλέγμα που συνδέει τους κόκκους μεταξύ τους. Η διαδικασία αυτή δεν είναι επιθυμητή σε όλα τα κεραμικά υλικά.

## 3.4 Ιδιότητες κεραμικών υλικών

### 3.4.1 Θερμικές Ιδιότητες

Τα περισσότερα κεραμικά υλικά έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα εξαιτίας των ισχυρών μεικτών δεσμών ιοντικού και ομοιοπολικού χαρακτήρα και είναι καλοί θερμικοί μονωτές. Στο Σχήμα 3.4 φαίνονται οι θερμικές αγωγιμότητες κάποιων κεραμικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Εξαιτίας της μεγάλης θερμικής αντίστασης, τα κεραμικά υλικά χαρακτηρίζονται ως δύστηκτα (refractories) και είναι κατάλληλα για χρήση σε πολύ θερμό περιβάλλον, είτε αέριο, είτε υγρό. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία μετάλλων, γυαλιών και χημικών.



**Σχήμα 3.4** Θερμική αγωγιμότητα κεραμικών υλικών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Τα «καθαρά» κεραμικά που έχουν υψηλά σημεία τήξης έχουν υψηλό κόστος για τη βιομηχανία και είναι δύσκολη η μορφοποίηση τους στα επιθυμητά σχήματα. Έτσι, χρησιμοποιούνται μείγματα κεραμικών υλικών. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν είναι υψηλή θερμική αντοχή, υψηλή πυκνότητα και μικρή παρουσία πόρων (porosity). Η πυκνότητα κυμαίνεται από  $2.1\text{gr/cm}^3$  έως  $3.3\text{gr/cm}^3$ . Τα πυκνά και μη πορώδη κεραμικά έχουν μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση και δεν επιτρέπουν την εισχώρηση αέριων ή υγρών στην μάζα τους. Εξαιρέση αποτελούν τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται για μόνωση τα οποία χρειάζεται να είναι πορώδη.

Τα βιομηχανικά δύστηκτα κεραμικά διαχωρίζονται σε βασικά και όξινα. Τα βασικά αποτελούνται κυρίως από μαγνησία (MgO) και οξείδιο του ασβεστίου (CaO).

Χαρακτηρίζονται από υψηλές πυκνότητες, πολύ υψηλά σημεία τήξης και αντοχή σε όξινο περιβάλλον, όμως είναι αρκετά ακριβά. Τα όξινα βασίζονται στο οξειδίο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Έχουν εξίσου υψηλά σημεία τήξης, καθώς και μεγάλη μηχανική αντοχή και ακαμψία.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της εξέλιξης των συστημάτων θερμικής προστασίας με κεραμικά είναι η χρήση τους στην άτρακτο των διαστημικών οχημάτων. Το 70% της εξωτερικής επιφάνειας καλύπτεται από κεραμικά που κατασκευάζονται από πυριτικές ίνες και αντέχουν σε θερμοκρασίες έως  $1260^\circ\text{C}$ . Μόνο ένα μικρό τμήμα της συνολικής επιφάνειας του οχήματος δεν προστατεύεται από κεραμικά (Σχήμα 3.5). Είναι χαρακτηριστικό ότι ένας τεχνικός μπορεί να κρατήσει ένα κομμάτι του υλικού μόλις 10 δευτερόλεπτα από τη στιγμή που θα βγει από το φούρνο που βρίσκεται σε θερμοκρασία  $1260^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 3.5** Θερμική προστασία της άτρακτου διαστημικών οχημάτων

Από την άλλη πλευρά, τα κεραμικά εμφανίζουν το μειονέκτημα του θερμικού σοκ (thermal shock). Είναι η ιδιότητα που έχουν να σπάνε όταν υποβάλλονται σε ταχεία θερμική μεταβολή, ιδιαίτερα όταν ψύχονται. Όταν ένα υλικό ψύχεται, η πτώση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει διαφορετική συστολή σε διαφορετικά σημεία του υλικού. Αν οι δυνάμεις που αναπτύσσονται γίνουν πολύ μεγάλες, τότε μπορεί να δημιουργηθούν ραγίσματα και να οδηγήσουν στην καταστροφή του υλικού. Ο ίδιος μηχανισμός συναντάται, πιο σπάνια, εάν το κεραμικό θερμανθεί απότομα.

### 3.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται σε πολλές ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρικοί μονωτές είτε σε υψηλές είτε σε χαμηλές τάσεις. Βρίσκουν επίσης εφαρμογή σε πυκνωτές και κυρίως όταν απαιτείται ελαχιστοποίηση των διαστάσεων. Κάποιοι άλλοι τύποι κεραμικών χρησιμοποιούνται για την εκμετάλλευση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου όπου η αλλαγή πίεσης μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και αντίστροφα.

## 3.5 Χρήσεις Κεραμικών υλικών

### 3.5.1 Κεραμικά υλικά

Τα κεραμικά έχουν ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες που τα καθιστούν κατάλληλα σαν ηλεκτρικά μονωτικά σε πλήθος εφαρμογών. Ο ιοντικός και ομοιοπολικός χαρακτήρας των δεσμών περιορίζει την κινητικότητα των ιόντων και των ηλεκτρονίων και έτσι τα υλικά αυτά εμφανίζουν μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αν και εύθραυστα είναι αρκετά σκληρά. Για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρικοί μονωτές πολύ σημαντικοί παράγοντες είναι η χημική σύσταση και η κρυσταλλική δομή του υλικού.

Η ηλεκτρική πορσελάνη (electrical porcelain) αποτελείται από 50% πηλό ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 25% πυριτία ( $\text{SiO}_2$ ) και 25% αστρίους (feldspar -  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Η σύσταση αυτή προσφέρει πλαστικότητα, μεγάλη θερμική αντοχή και πολύ χαμηλό κόστος. Το κύριο μειονέκτημα είναι οι μεγάλες απώλειες ισχύος συγκριτικά με άλλα υλικά οι οποίες οφείλονται στην μεγάλη κινητικότητα των αλκαλικών ιόντων.

Οι πορσελάνες στεατίτη (steatite porcelains) είναι καλά ηλεκτρικά μονωτικά υλικά γιατί έχουν μικρό συντελεστή απωλειών, δεν απορροφούν υγρασία και είναι συμπαγείς. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Αποτελούνται από 90% ταλκ (talc) ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) και 10% πηλό. Μετά το ψήσιμο αποτελούνται από κρυστάλλους ενσταντίτη (enstatite -  $\text{MgSiO}_3$ ) σε υαλώδες πλέγμα.

Ο φοστερίτης (fosterite) έχει τον χημικό τύπο  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  και συνεπώς δεν έχει αλκαλικά ιόντα στην υαλώδη φάση (vitreous phase). Έτσι, συγκριτικά με τον στεατίτη, έχει μεγαλύτερη αντίσταση και μικρότερο συντελεστή απωλειών με την

αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης σε μεγάλες συχνότητες έχει μικρότερο συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών ( $\tan\delta$ ).

Τέλος, τα κεραμικά που έχουν σαν βάση την  $(Al_2O_3)$  έχουν υψηλή διηλεκτρική αντοχή και χαμηλές απώλειες ισχύος. Χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα σε ηλεκτρονικές συσκευές λόγω των χαμηλών διηλεκτρικών απωλειών και της λείας επιφάνειας. Επίσης, λόγω των χαμηλών απωλειών ισχύος χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που απαιτείται η μεταφορά ενέργειας μέσω κάποιου κεραμικού όπως σε κεραίες ραντάρ (radomes).

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των παραπάνω υλικών φαίνονται στον πίνακα Πίνακας 4.

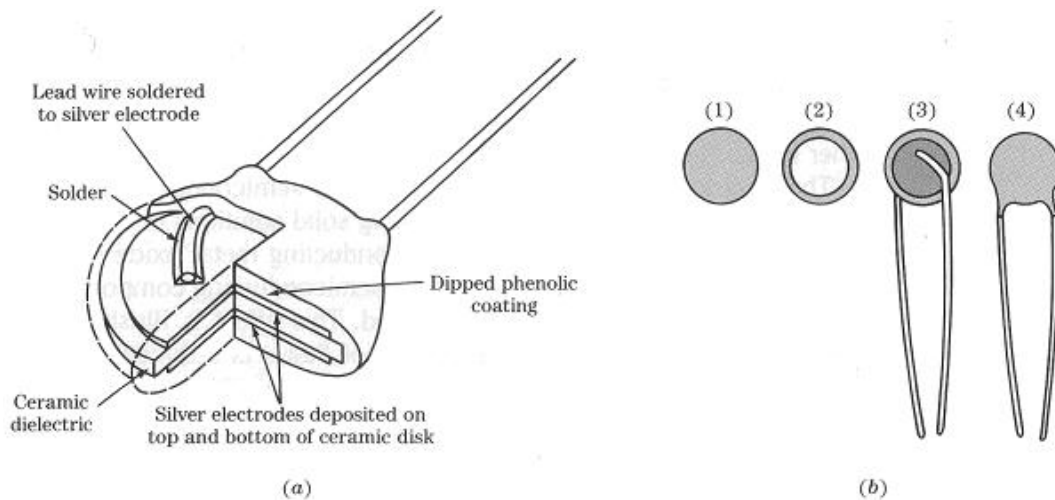
Υλικό	Ειδική Αντίσταση Όγκου ( $\Omega \cdot m$ )	Διηλεκτρική Αντοχή (kV/mm)	Διηλεκτρική Σταθερά κ		Συντελεστής Απωλειών ( $\tan\delta$ )	
			60Hz	1M Hz	60Hz	1MHz
Ηλεκτρική πορσελάνη	$10^{11}-10^{13}$	2-12	6		0,06	
Στεατίτης	$>10^{12}$	6-11	6	6	0,008-0,09	0,007-0,025
Φοστερίτης	$>10^{12}$	9,8		6		0,001-0,002
	$>10^{12}$	9,8		9		0,0008-0,009

**Πίνακας 4** Ηλεκτρικές ιδιότητες μονωτικών κεραμικών

### 3.5.2 Κεραμικά υλικά για πυκνωτές

Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σαν διηλεκτρικά σε πυκνωτές. Η πιο συνήθης εφαρμογή τους είναι σε πυκνωτές με οπλισμούς σε σχήμα δίσκου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6α. Αυτοί οι πολύ μικροί επίπεδοι κεραμικοί πυκνωτές φέρουν σαν διηλεκτρικό τιτανικό βάριο ( $BaTiO_3$ ) με κάποιες προσμίξεις. Το  $BaTiO_3$  χρησιμοποιείται λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς του, μεταξύ 1200 και 1500. Με κατάλληλες προσμίξεις μπορεί να φτάσει τιμές μερικών χιλιάδων.





**Σχήμα 3.6** (α) Μέρη δισκοειδούς πυκνωτή, (β) Στάδια κατασκευής δισκοειδούς πυκνωτή

Το Σχήμα 3.6β απεικονίζει τα στάδια της κατασκευής ενός τύπου κεραμικών πυκνωτών. Σε αυτό το είδος μία επίστρωση από ασήμι σε κάθε μία από τις δύο επιφάνειες του κεραμικού δίσκου παίζει το ρόλο των δύο ακροδεκτών. Για πολύ μεγάλες χωρητικότητες σε μικρές διαστάσεις έχουν αναπτυχθεί συστήματα πολλαπλών στρώσεων μετάλλου και κεραμικού. Οι κεραμικοί πυκνωτές βρίσκουν εφαρμογή και στα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Προσφέρουν μεγαλύτερη χωρητικότητα ανά μονάδα επιφανείας και μπορούν να προστεθούν στο κύκλωμα με μία απλή διαδικασία συγκόλλησης.

### 3.5.3 Κεραμικοί ημιαγωγοί

Κάποια κεραμικά έχουν ιδιότητες ημιαγωγών και είναι πολύ χρήσιμα σε κάποιες ηλεκτρικές συσκευές. Μία από αυτές είναι το θερμίστορ, το οποίο χρησιμοποιείται για μέτρηση θερμοκρασίας (NTC – Negative Temperature Coefficient) ή για έλεγχο και προστασία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων (PTC – Positive Temperature Coefficient). Εδώ θα ασχοληθούμε μόνο με το NTC.

Στο NTC θερμίστορ η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το θερμίστορ γίνεται πιο αγωγίμο όπως και οι ημιαγωγοί πυριτίου. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στην κατασκευή των NTC θερμίστορ είναι οξειδία των Mn (μαγγάνιο), Ni (νικέλιο), Fe (σίδηρος), Co (κοβάλτιο) και Cu (χαλκός), τα οποία έχουν υποστεί πυροσυσσωμάτωση.

Για να επιτευχθεί το κατάλληλο εύρος της αγωγιμότητας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται συνδυασμοί των παραπάνω υλικών. Η ανάμιξη τους γίνεται όταν είναι σε στερεό διάλυμα (solid solution). Το οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) εμφανίζει την μικρότερη αντίσταση λόγω της τυχαίας κατανομής των ιόντων σιδήρου στον κρύσταλλο που επιτρέπουν την μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ . Έτσι αν αναμειχθεί με ένα υλικό με χαμηλή αγωγιμότητα και παρόμοια δομή, όπως είναι τα προαναφερθέντα, προκύπτει ένα υλικό με την επιθυμητή αγωγιμότητα, η οποία κινείται στην περιοχή τιμών που είναι χαρακτηριστική για τους ημιαγωγούς.

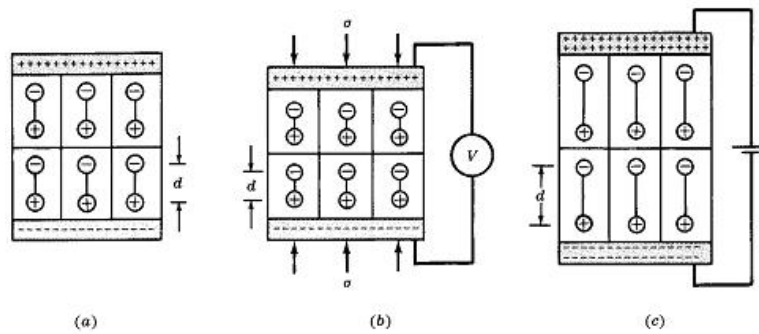
### 3.5.4 Κεραμικά και πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Κάποια κεραμικά εκδηλώνουν το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Θεωρούμε ένα φερροηλεκτρικό κεραμικό, δηλαδή ένα κεραμικό το οποίο δεν είναι απόλυτα ηλεκτρικά ισορροπημένο σε μία θερμοκρασιακή περιοχή και κάθε κρύσταλλος του αποτελεί ένα μικρό ηλεκτρικό δίπολο. Έτσι κατά την διεύθυνση της πόλωσης στο ένα άκρο υπάρχει πλεόνασμα θετικού φορτίου ενώ στο άλλο αρνητικού. Η συνολική ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού δεν επηρεάζεται (Σχήμα 3.7α).

Αν ασκηθεί πίεση κατά την διεύθυνση της πόλωσης, τότε μειώνεται η απόσταση μεταξύ των διπόλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μεταβληθεί η πυκνότητα του φορτίου στα άκρα του δοκιμίου και συνεπώς και η διαφορά δυναμικού μεταξύ τους όταν είναι ανοικτοκυκλωμένα (Σχήμα 3.7b). Από την άλλη, αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο στα άκρα του δοκιμίου, η πυκνότητα του φορτίου σε κάθε άκρο θα μεταβληθεί. Αυτό θα προκαλέσει μεταβολή των διαστάσεων του στην διεύθυνση του πεδίου (Σχήμα 3.7c).

Συνεπώς το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο είναι ένα ηλεκτρομηχανικό φαινόμενο με το οποίο η μηχανική δύναμη σε ένα φερροηλεκτρικό υλικό μπορεί να παράγει ηλεκτρική απόκριση και αντίστροφα.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές είναι το  $\text{BaTiO}_3$  ή ένα μείγμα  $\text{PdZrO}_3$  και  $\text{PdTiO}_3$  από το οποίο κατασκευάζονται τα PZT κεραμικά. Τα τελευταία έχουν καλύτερες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες από το  $\text{BaTiO}_3$ .



Σχήμα 3.7 Σχηματική απεικόνιση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου

### 3.5.5 Γυαλιά

Το γυαλί είναι κεραμικό υλικό, δηλαδή παράγεται από ανόργανα υλικά και έπειτα από επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, διαχωρίζεται από τα άλλα κεραμικά επειδή δεν είναι κρυσταλλικό. Όταν το μείγμα των υλικών θερμανθεί και κρυώσει μέχρι να στερεοποιηθεί, το τελικό υλικό έχει μη κρυσταλλική ή άμορφη δομή. Τα μόρια δεν είναι διατεταγμένα με έναν ομαλό επαναληπτικό τρόπο όπως στα κρυσταλλικά στερεά αλλά ο προσανατολισμός τους μεταβάλλεται με τυχαίο τρόπο σε όλο το υλικό. Τα γυαλιά έχουν ειδικές ιδιότητες που δεν τις συναντούμε σε άλλα προηγμένης τεχνολογίας υλικά. Ο συνδυασμός διαφάνειας και σκληρότητας (hardness) σε θερμοκρασία δωματίου και η αντοχή στην διάβρωση τα καθιστούν αναντικατάστατα σε πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών. Στην βιομηχανία ηλεκτρικών χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λαμπτήρων - λυχνιών λόγω των μονωτικών τους ιδιοτήτων, της διαφάνειας και της δυνατότητας να διατηρούν συνθήκες κενού στο εσωτερικό τους. Λόγω της χημικής αδράνειας τους (high chemical resistance) χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εργαστηριακού εξοπλισμού. Επίσης χρησιμοποιούνται στις κατασκευές και την αυτοκινητοβιομηχανία για τη μορφοποίηση υαλοπινάκων. Τα περισσότερα γυαλιά βασίζονται στο οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Τα μόρια είναι τετράεδρα και συνδέονται μεταξύ τους με μη επαναλαμβανόμενο τρόπο δημιουργώντας έτσι ένα άτακτο πλέγμα (loose network). Στο πλέγμα αυτό μπορούν εύκολα να διεισδύσουν το οξείδιο του νατρίου και του ασβεστίου και να το τροποποιήσουν κάνοντας το γυαλί πιο κατεργάσιμο. Επιπλέον προσμίξεις δίνουν ένα ευρύτερο φάσμα ιδιοτήτων.

## 3.6 Υλικό προς μελέτη: Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>)

### 3.6.1 Γενικά

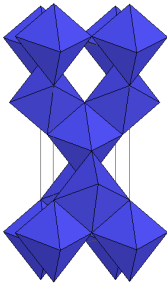
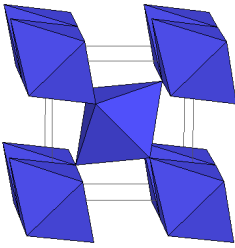
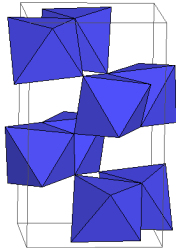
Το τιτάνιο (Ti – ατομικός αριθμός 22) μπορεί να απομονωθεί από πολλά ορυκτά με τα πιο αξιοποιήσιμα να είναι ο ιλμενίτης (FeTiO<sub>3</sub>) και το ρουτίλιο. Από τον ιλμενίτη καλύπτεται το 90% της παγκόσμιας αγοράς. Το 95% του παραγόμενου τιτανίου χρησιμοποιείται για την παρασκευή διοξειδίου του τιτανίου (τιτανία) το οποίο χρησιμοποιείται κύρια για να προσδώσει λευκό χρώμα και αδιαφάνεια. Το τιτάνιο σαν μέταλλο χρησιμοποιείται στην κατασκευή αεροσκαφών, υποβρυχίων, ρολογιών, στην αρχιτεκτονική και στην ιατρική λόγω του συνδυασμού χαμηλού βάρους, πολύ μεγάλης μηχανικής αντοχής και αυτοπροστασίας από τη διάβρωση που προσφέρει. Ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ινδία και η Νότια Αφρική είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί τιτανίου παγκοσμίως. Διαστημικές αποστολές έχουν δείξει ότι υπάρχουν αποθέματά του και στη Σελήνη.

### 3.6.2 Κρυσταλλική δομή

Το οξείδιο του τιτανίου έχει τρεις πολυμορφισμούς: τον ανατάση, το βρουκίτη και το ρουτίλιο. Συνοπτικά οι κρυσταλλικές δομές τους και κάποιες σχετικές ιδιότητες τους παρατίθενται στον Πίνακα 5 [9]-[12].

Το ρουτίλιο είναι ο πιο συνήθης και γνωστός πολυμορφισμός, ενώ το ανατάσιο ο πιο σπάνιος. Σε υψηλές θερμοκρασίες, στους 915°C περίπου, ο ανατάσης αρχίζει να μετατρέπεται αυτόματα σε ρουτίλιο. Το ίδιο φαινόμενο εκδηλώνεται και στο βρουκίτη στους 750°C [4],[13]-[17]. Οι κρύσταλλοι του ανατάσης μοιράζονται αρκετές ιδιότητες με αυτούς του ρουτιλίου, όπως τη στιλπνότητα (luster), τη σκληρότητα (hardness) και την πυκνότητα (density). Αν και έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή, έχουν την ίδια συμμετρία (τετραγωνική 4/m 2/m 2/m). Στο ρουτίλιο, η δομή είναι βασισμένη σε οκτάεδρα TiO<sub>2</sub> τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες έχοντας κοινές δύο (2) ακμές (edges). Στον ανατάση τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις (4) ακμές. Από την άλλη, ο βρουκίτης και το ρουτίλιο έχουν το ίδιο χρώμα και στιλπνότητα ενώ εμφανίζουν παρόμοια σκληρότητα και πυκνότητα. Η κρυσταλλική δομή τους είναι εντελώς διαφορετική. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που μπορεί να παρασταθεί η δομή του ρουτιλίου, με σκοπό να δοθεί έμφαση στην παραμόρφωση που εμφανίζεται, επειδή τα ιόντα Ti<sup>4+</sup> περιέχονται στο εσωτερικό μίας πυκνά δομημένης σειράς ιόντων O<sup>2-</sup>. Στην πραγματικότητα, δεν μπορεί να αναμένεται

μία πλήρως ιοντική δομή σε ένα σύστημα που περιέχει ιόντα  $M^{4+}$  και, επομένως, πρέπει να υπάρχει κάποιο ποσοστό ομοιοπολικότητας (μεικτός δεσμός). Προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική ομοιοπολικότητα με οξυγόνο σε  $sp^2$  υβριδισμό, απαιτείται σημαντική παραμόρφωση από μία απλή κατάληψη οκταεδρικής θέσης σε μία πυκνά γεμισμένη δομή ανιόντων.

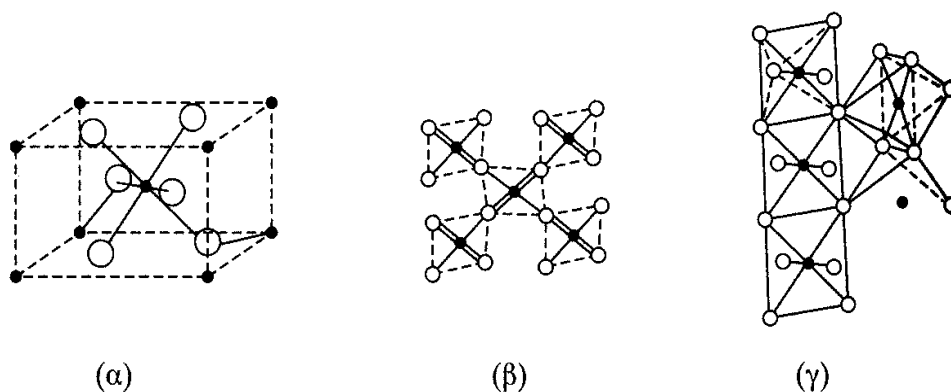
Πολυμορφισμός	Ανατάσης	Ρουτίλιο	Μπρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα (Crystal System)	Τετραγωνικό (tet)	Τετραγωνικό (tet)	Ορθορομβικό (orth)
Κρυσταλλική δομή			
Μοριακό βάρος	79,890	79,890	79,890
Αριθμός σύνταξης (Coordination number)	4	2	8
Ομάδα σημείου (Point Group)	4/mmm	4/mmm	mmm
Ομάδα χώρου (Space Group)	$P4_2/mmm$	$I4_1/amd$	Pbca
Όγκος (Vol) (gr/lit)	136,25	62,07	257,38
Μοριακός όγκος (Molar Vol)(mol/ lit)	20,156	18,693	19,377
Πυκνότητα (gr/cm <sup>3</sup> )	3,895	4,2743	4,123
Σκληρότητα Mohs	5,5 - 6	6 - 6,5	5,5 - 6

**Πίνακας 5** Οι πολυμορφισμοί του  $TiO_2$ , η κρυσταλλική δομή τους και μερικές ιδιότητές τους

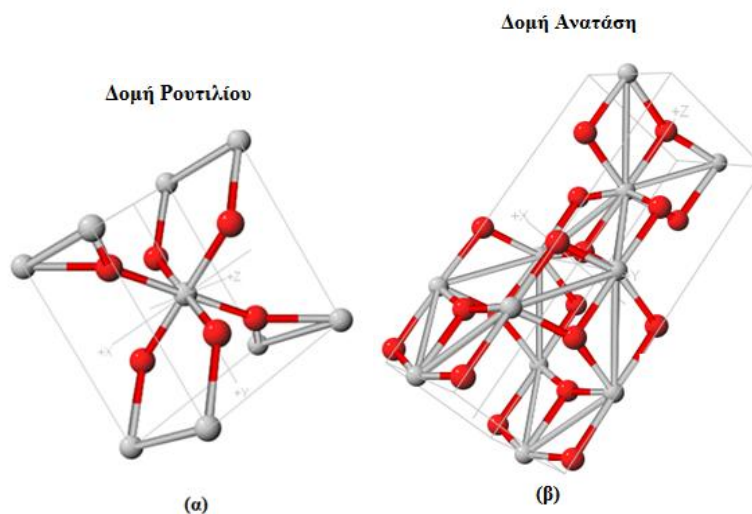
Μία απεικόνιση της δομής μπορεί να γίνει αρχίζοντας με μία πυκνά γεμισμένη εξαγωνική διάταξη των ανιόντων του οξειδίου. Σε μία τέτοια διάταξη, οι οκταεδρικές θέσεις, μία ανά ιόν του οξειδίου, βρίσκονται η μία πάνω από την άλλη σε γραμμές παράλληλες στον άξονα c. Η ένωση  $TiO_2$ , προσφέρεται για εναλλακτική κατάληψη των οκταεδρικών θέσεων από τα ιόντα  $Ti^{4+}$ , αφού υπάρχουν διπλάσιες οκταεδρικές θέσεις από τα κατιόντα, και με αυτό τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι ισχυρές απωθήσεις  $Ti^{4+} - Ti^{4+}$ . Επιπλέον σταθεροποίηση μπορεί να γίνει, εάν τα πυκνά δομημένα επίπεδα με ιόντα του οξειδίου παραμορφωθούν, έτσι ώστε να επιτραπεί σε τρία οξυγόνα να

βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με το  $Ti^{4+}$ , και να συνδεθούν σε μία  $sp^2$  διάταξη που οδηγεί στην επίτευξη κάποιου βαθμού ομοιοπολικότητας, και στη σταθεροποίηση της δομής. Η κίνηση των ανιόντων του οξειδίου με αυτό τον τρόπο εισάγει προφανώς μία παραμόρφωση στα οκτάεδρα που καταλαμβάνονται από κάθε ιόν  $Ti^{4+}$ . Έτσι το ρουτίλιο μπορεί να παρασταθεί σαν μία παραμορφωμένη άποψη της αρχική ιδανικής δομής που φαίνεται στο Σχήμα 3.8α. Μία παράσταση επιπέδων ιόντων  $Ti^{4+}$  και συρρικνωμένων  $O^{2-}$  δίνεται στο Σχήμα 3.8β.

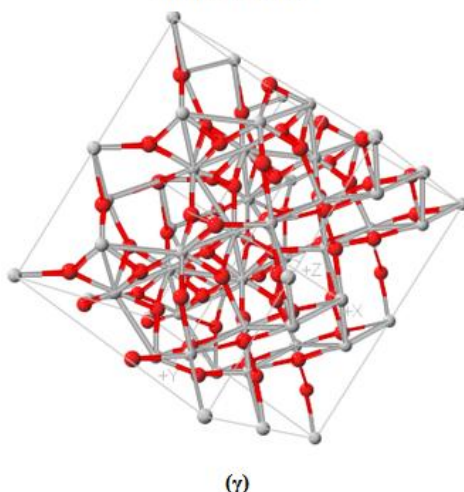
Αφού η δομή έχει δύο αναγνωρίσιμα πολύεδρα, ελαφρώς παραμορφωμένα οκτάεδρα  $TiO_4$  και σχεδόν ισόπλευρα τρίγωνα  $OTi_3$ , τότε αυτή μπορεί να περιγραφεί με το πρότυπο της πολυεδρικής συνεισφοράς. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, το ρουτίλιο έχει αλυσίδες οκταέδρων που ενώνονται με τις ακμές τους με συνολική σύνθεση  $TiO_4$ , και αυτές οι αλυσίδες συνδέονται κατά τις ελεύθερες κορυφές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8γ.



Σχήμα 3.8 Απόψεις της δομής του ρουτιλίου



Δομή Βρουκίτη



**Σχήμα 3.9** Κρυσταλλική δομή ρουτιλίου (α), ανατάση (β), βρουκίτη (γ)

Εστιάζοντας την προσοχή στην επίπεδη διάταξη των μονάδων  $Ti^{4+}O^{2-}_3$ , που είναι χαρακτηριστικό της δομής, αναπτύχθηκε ένα εποικοδομητικό πρότυπο σύνδεσης, εφαρμόζοντας τις αρχές της θεωρίας των μοριακών τροχιακών. Από την επικάλυψη των  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών με τα  $d^2sp^3$  υβρίδια στο ιόν του μετάλλου προκύπτει ένα πλέγμα που συνδέεται με σ δεσμούς. Το παραμένον ρ τροχιακό κάθε ιόντος οξυγόνου σε γωνία  $90^\circ$  ως προς το επίπεδο των  $sp^2$  υβριδίων σχηματίζει π δεσμό μοριακών τροχιακών με δύο από τα παραμένοντα 3d τροχιακά με κατάλληλη συμμετρία. Το παραμένον d τροχιακό από τη δέσμη  $t_2$ , με τους λοβούς κατευθυνόμενους κατά μήκος της c-κατεύθυνσης, διατίθεται για το σχηματισμό δεσμού  $Ti^{4+} - Ti^{4+}$  αν το επιτρέπει η απόσταση. Οι διακεκριμένες στάθμες των μονάδων  $2Ti^{4+}$ ,  $4O^{2-}$  διευρύνονται σε ζώνες στον κρύσταλλο, και αυτές μπορούν να εξυπηρετήσουν 24 ηλεκτρόνια στο επίπεδο του σ-δεσμού Ti-O και επιπλέον 8 στο επίπεδο του π- δεσμού Ti-O. Για μία μονάδα  $Ti_2O_4$ , αφού το ιόν του  $Ti^{4+}$  δεν έχει ηλεκτρόνια σθένους και τα  $4O^{2-}$  έχουν 32 ηλεκτρόνια σθένους, όλα τα επίπεδα σύνδεσης είναι πληρωμένα, και το  $TiO_2$  είναι σταθερό και ηλεκτρικός μονωτής.

Είναι φανερό ότι άλλα οξειδία με τη δομή του ρουτιλίου ίσως έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες με βάση αυτό το πρότυπο. Το  $VO_2$  έχει ένα απλό d ηλεκτρόνιο ανά ιόν  $V^{4+}$ , το οποίο πρέπει να αξιοποιήσει ο επικαλυπτόμενος M-M σ-δεσμός, που σχηματίστηκε από τα  $d_z^2$  τροχιακά και την M-O  $\pi^*$  ζώνη, η οποία κατόπιν, με το να είναι μερικώς πληρωμένη, προσδίδει μεταλλική αγωγιμότητα στο υλικό. Το  $VO_2$  είναι γνωστό ότι έχει μεταλλική ηλεκτρική αγωγιμότητα και, όπως ίσως αναμενόταν από αυτό το πρότυπο, μειωμένη σταθερότητα σε σύγκριση με το  $TiO_2$ .

### 3.6.3 Ιδιότητες του TiO<sub>2</sub>

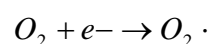
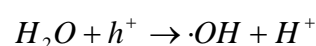
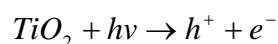
#### 3.6.3.1 Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες του TiO<sub>2</sub> αποκαλύπτουν σε μεγάλο βαθμό γιατί το υλικό αυτό έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων και καλλυντικών, στην ιατρική και σε άλλους τομείς.

Το TiO<sub>2</sub> έχει πολύ μεγάλο συντελεστή διάθλασης (n=2.71) και είναι χαμηλότερος μόνο από ένα υλικό, το διαμάντι. Η τιμή αυτή για το δείκτη διάθλασης συνεπάγεται ότι όταν το φως προσπίπτει πάνω του υφίσταται μεγάλη διάθλαση η οποία προκαλεί δευτερεύον κύμα τέτοιας συχνότητας ώστε να γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι σαν λευκό χρώμα. Η ζωντάνια στους πίνακες ζωγραφικής οφείλεται στην χρήση του υλικού αυτού το οποίο αντικατέστησε το μόλυβδο λόγω της μη τοξικότητας του.

Επίσης, οι κόκκοι του TiO<sub>2</sub> έχουν πολύ μικρό μέγεθος, το οποίο είναι περίπου από 200 έως 500nm. Στην μορφή της νανοπούδρας (nanopowder) το μέγεθος τους είναι ακόμα μικρότερο. Έτσι μπορεί εύκολα να περάσει από τους πόρους του δέρματος και να εισχωρήσει στο εσωτερικό του ή να απορροφηθεί από τον οργανισμό αν γίνει εσωτερική χρήση. Στη συνέχεια, αποβάλλεται με την ίδια ευκολία. Αυτό σε συνδυασμό με την μη τοξικότητα του εξηγεί γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει ουσίες σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος και να συμβάλλει στην αποτελεσματική εφαρμογή μίας φαρμακευτικής αγωγής.

Επιπλέον, με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV, λ<380nm) εμφανίζει καταλυτικές ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητα ονομάζεται φωτοκατάλυση του TiO<sub>2</sub> και βρίσκει εφαρμογή στον καθαρισμό του νερού και του αέρα από οργανικές, παθογόνες και μη, ουσίες αλλά και στην προστασία του ίδιου του υλικού από την διάβρωση [18]-[20]. Πιο συγκεκριμένα, όταν υπεριώδης ακτινοβολία προσπίπτει στο TiO<sub>2</sub>, ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ισχυρών παραγόντων οξειδωσης (reactive oxide species - ROS), όπως υδροξύλιο, υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - οξυζενέ) και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (O<sub>2</sub><sup>·</sup>).



Αυτοί βοηθούν την ακτινοβολία να καταστρέψει τις ανεπιθύμητες ουσίες και να τις μετατρέψει σε νερό και CO<sub>2</sub>. Ταυτόχρονα το ίδιο το υλικό δεν καταναλώνεται



και αυτοκαθαρίζεται (self-cleaning). Το  $\text{TiO}_2$  μπορεί είτε απλά να προστεθεί στο μολυσμένο υλικό, αέριο ή υγρό οπότε ένα μέρος του καταναλώνεται, είτε να είναι ενσωματωμένο στην επιφάνεια κάποιου φορέα σε μορφή πορώδους ταινίας (porous film).

Τέλος, το  $\text{TiO}_2$  είναι ένα πολύ αδρανές υλικό. Δε διαλύεται στο νερό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αντοχή στη διάβρωση από οξέα.

### 3.6.3.2 Μηχανικές ιδιότητες

Αν και το οξείδιο αυτό δεν χρησιμοποιείται σε καμιά περίπτωση ως δομικό κεραμικό υλικό, έχουν γίνει μερικές μετρήσεις για να προσδιοριστούν οι επιδράσεις που έχουν στις αντοχές του η απότομη ψύξη και οι διάφορες χημικές καταργασίες. Η μέση αντοχή ράβδων  $\text{TiO}_2$  9.3x6.35x76 mm που δοκιμάστηκαν με φόρτιση σε τέσσερα σημεία βρέθηκε  $128.9 \text{ MNm}^{-2}$  και μπορεί να αυξηθεί σε  $171 \text{ MNm}^{-2}$  με απότομη ψύξη από τους  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , ή σε  $179 \text{ MNm}^{-2}$  όταν εφυαλωθούν επιφανειακά. Μεγαλύτερη βελτίωση των αντοχών επιτυγχάνεται όταν τα δείγματα εφυαλωθούν και ψυχθούν απότομα, επειδή η εφυάλωση εισάγει ένα στρώμα θλιπτικών τάσεων πάνω στην επιφάνεια.

### 3.6.3.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όπως απορρέει από την κρυσταλλική του δομή, το  $\text{TiO}_2$  είναι ηλεκτρικός μονωτής. Μπορεί, όμως, να θεωρηθεί σαν ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο (από 3 έως  $3.5\text{eV}$  ανάλογα με τη κρυσταλλική δομή - high bandgap semiconductor) [21]. Έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και έτσι εμφανίζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ήδη για την προστασία των VLSI, ενώ είναι πολύ πιθανό να χρησιμοποιηθεί στο άμεσο μέλλον σε κυματοδηγούς και σε μεγάλο αριθμό ηλεκτρονικών συσκευών όπως θα περιγραφεί παρακάτω.

## 3.6.4 Εφαρμογές

### 3.6.4.1 Εμπορικές εφαρμογές

**Χρώματα:** Το  $\text{TiO}_2$  έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων. Προσφέρει λευκό χρώμα μεγάλης φωτεινότητας και ζωντάνιας και αδιαφάνεια η οποία οφείλεται στον υψηλό δείκτη διάθλασης. Για να δημιουργηθεί μία λευκή αδιαφανής βαφή απαιτείται μικρή ποσότητα υλικού. Επιπλέον, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μη τοξικό. Αυτό συνέβαλε στην αντικατάσταση των χρωμάτων που περιείχαν μόλυβδο και χρησιμοποιούνταν στην ζωγραφική, τη διακόσμηση και τη βιομηχανία πλαστικών με νέα βασισμένα στο  $\text{TiO}_2$ . Το υλικό βρίσκει τεράστια εφαρμογή στην κεραμική.

Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της πορσελάνης Βοημίας της οποίας η ποιότητα και η φήμη αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε  $\text{TiO}_2$ .

Ένα άλλο πλεονέκτημα του αφορά τις εκτεθειμένες στον ήλιο επιφάνειες είναι η ανθεκτικότητα του στον αποχρωματισμό που προκαλεί η υπεριώδης ακτινοβολία που το καθιστά ιδανικό για τις βαφές στην αυτοκινητοβιομηχανία. Τέλος, η τιτανία βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή χαρτιού και γυαλιού, στην παρασκευή μελανιών και στον χρωματισμό υφασμάτων και PVC.

**Καλλυντικά και Φάρμακα:** Το  $\text{TiO}_2$  εισέβαλε στον τομέα της φαρμακολογίας χάρη στο πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων του, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για την μορφή της νανοπούδρας (περίπου 50nm). Σε συνδυασμό με τη μη τοξικότητα του καθίσταται ιδανικός μεταφορέας ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα νανοσωματίδια (nanoparticles), τα οποία αποτελούνται από δεκάδες χιλιάδες μόρια, είναι πολύ μικρότερα από τα κύτταρα και μπορούν εύκολα να απορροφηθούν από αυτά.

Στις κρέμες αντιγήρανσης, αυτό επιτρέπει στα δραστικά χημικά και στις βιταμίνες να περάσουν από το πρώτο επίπεδο των επιθηλιακών κυττάρων δίνοντας την δυνατότητα για θεραπεία με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Για την ιατρική το διοξείδιο του τιτανίου έχει χαρακτηριστεί σαν το «χρυσό νανοσωματίδιο» (“gold nanoparticle”). Σε αυτό έχουν επικεντρωθεί πολλές έρευνες λόγω της μεγάλης πιθανότητας να χρησιμοποιηθεί στην καταπολέμηση του καρκίνου. Έχει ανακαλυφθεί ότι αν εγχυθεί μέσα σε όγκο και θερμανθεί με υπέρυθρη ακτινοβολία, τότε καταστρέφει τα καρκινογόνα κύτταρα αφήνοντας ανέπαφο τον περιβάλλοντα ιστό. Όμως υπάρχουν ακόμα ερωτηματικά σχετικά με την μη τοξικότητα του καθώς και την καταλληλότητα του για ευαίσθητες ομάδες του πληθυσμού όπως οι εγκυμονούσες γυναίκες και τα παιδιά. Πειράματα έδειξαν ότι αν εμβολιαστούν ποντίκια που είναι σε εγκυμοσύνη με το υλικό τότε αυτό ανιχνεύεται και στο έμβρυο.

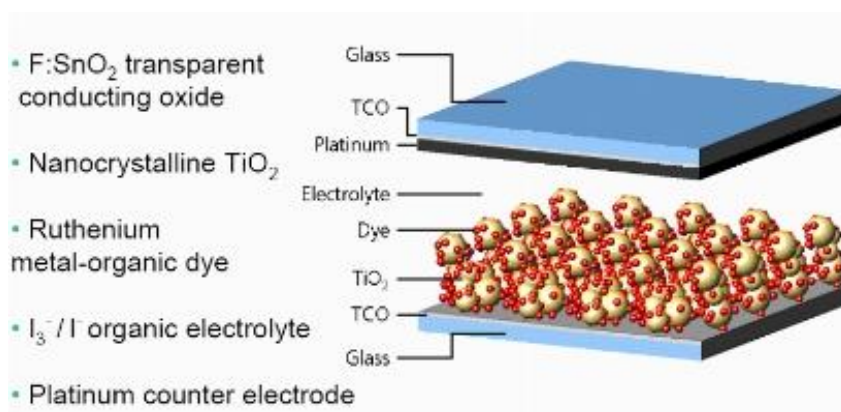
#### **3.6.4.2 Ηλεκτρονικές εφαρμογές**

**Φωτοβολταϊκά Συστήματα – DSSC:** Το  $\text{TiO}_2$  βρίσκει επίσης εφαρμογή στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων που διεγείρονται με χρωστική (dye-sensitized solar cells - DSSC) [22]. Εμπνευστής αυτού του τύπου φωτοβολταϊκών στοιχείων θεωρείται ο καθηγητής Michael Grätzel του Swiss Federal Institute of Technology το έτος 1991. Ο τρόπος λειτουργίας τους είναι εμπνευσμένος από τη φωτοσύνθεση, όπου η ενέργεια παρέχεται στο φυτό ύστερα από την απορρόφηση της από μία χρωστική ουσία, τη χλωροφύλλη. Στην εφαρμογή αυτή μία επίστρωση από

ισχυρά απορροφητική χρωστική (strongly absorbing dye molecules) τοποθετείται σε έναν ημιαγωγό. Όταν η χρωστική διεγείρεται από τον ήλιο, παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Έτσι η χρήση της ηλιακής ενέργειας δεν εξαρτάται από την ικανότητα απορρόφησης της από τον ίδιο τον ημιαγωγό.

Καλύπτοντας ένα μεγάλο κρύσταλλο  $\text{TiO}_2$  με κάποια ουσία δεν επιτυγχάνεται μεγάλη απορρόφηση ενέργειας. Όμως, μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου στην περιοχή των nm (nano-regime), αυξάνεται σημαντικά η συνολική επιφάνεια του ημιαγωγού και η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η νανοτεχνολογία μπορεί να βρει εφαρμογή στη σχεδίαση του στοιχείου, ελέγχοντας το μέγεθος και τη δομή των υλικών και συνεπώς αυξάνοντας τη συνολική επιφάνεια και την αποδοτικότητα του συστήματος.

Ένα DSSC αποτελείται από ένα διαφανές αγωγίμο γυάλινο ηλεκτρόδιο (transparent conductive glass electrode) το οποίο καλύπτεται από πορώδες νανοκρυσταλλικό  $\text{TiO}_2$  (nc- $\text{TiO}_2$ ). Τα μόρια της χρωστικής είναι προσκολλημένα (attached) στην επιφάνεια του nc- $\text{TiO}_2$  ενώ υπάρχει και κάποιος ηλεκτρολύτης που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη (reduction-oxidation couple) όπως το  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (redox couple), που βρίσκεται επίσης σε επαφή με το nc- $\text{TiO}_2$ . Τέλος υπάρχει το δεύτερο ηλεκτρόδιο. Το φωτοβολταϊκό στοιχείο όταν εκτίθεται σε ακτινοβολία αναπτύσσει τάση και τροφοδοτεί με ρεύμα το εξωτερικό φορτίο που είναι συνδεδεμένο στα δύο ηλεκτρόδια του (Σχήμα 3.10).



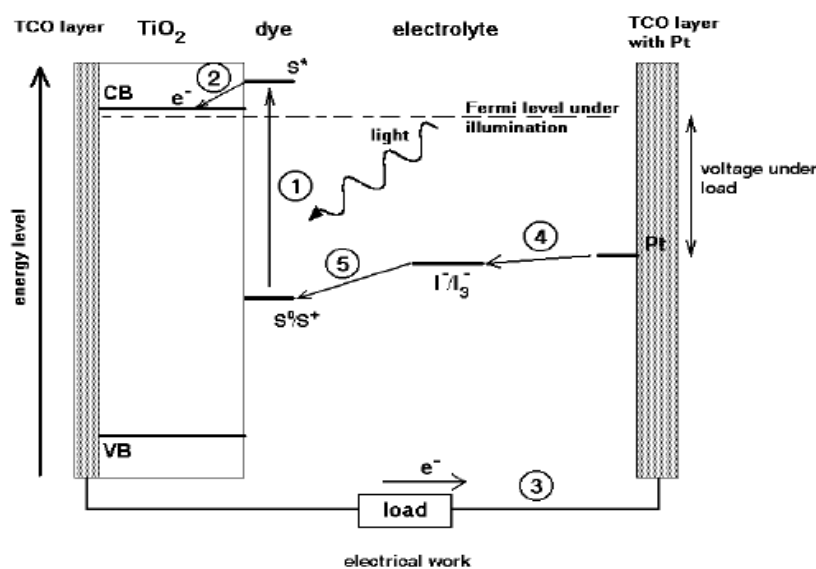
**Σχήμα 3.10** Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός DSSC

Το  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται είναι σε μορφή νανοκόκκων (η διάμετρος τους δεν ξεπερνά τα 20 nm) και συνεπώς η συνολική επιφάνεια που θα λάβει τα ηλεκτρόνια της διεγερμένης χρωστικής είναι πολύ μεγάλη. Το λεπτό στρώμα  $\text{TiO}_2$  θερμαίνεται στους 450– 500°C και λόγω της εκδήλωσης του φαινομένου της

πυροσυσσωμάτωσης μετατρέπεται σε ένα πορώδες υλικό. Αυτό εμβαπτίζεται στη χρωστική για αρκετές ώρες, την απορροφά και τελικά αποκτά μία επίστρωση χρωστικής πάχους 1μm. Ως χρωστικές χρησιμοποιούνται κυρίως ενώσεις που περιέχουν ρουθένιο (ruthenium - Ru).

Συνοπτικά η λειτουργία των φωτοβολταϊκών τύπου DSSC περιγράφεται παρακάτω και απεικονίζεται στο Σχήμα 3.11:

- 1) Η ακτινοβολία που δέχεται το στοιχείο διεγείρει τη χρωστική η οποία εκπέμπει ηλεκτρόνια
- 2) Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του nc-TiO<sub>2</sub>
- 3) Τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω της ζώνης αγωγιμότητας, μεταφέρονται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και διαρρέουν το κύκλωμα παρέχοντας ενέργεια.
- 4) Το I<sub>3</sub> δέχεται ηλεκτρόνια από το θετικό ηλεκτρόδιο και ανάγεται σε I<sup>-</sup>.
- 5) Το I<sup>-</sup> υφίσταται οξείδωση από τη χρωστική, η οποία ανακτά έτσι τα ηλεκτρόνια που είχαν μεταφερθεί μετά τη διέγερση στο TiO<sub>2</sub>, συμπληρώνοντας τον κύκλο.



**Σχήμα 3.11** Η αρχή λειτουργίας των DSSC φωτοβολταϊκών – αναγεννητικός κύκλος λειτουργίας

Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτού του τύπου φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι το χαμηλό κόστος, η ικανοποιητική απόδοση, η φυσική και χημική σταθερότητα και το ότι δεν χρειάζεται αναγέννηση του υλικού (regenerative operation). Το κύριο μειονέκτημα είναι η δυσκολία παραγωγής μεγάλου αριθμού στοιχείων με ακριβώς τις ίδιες ιδιότητες. Σήμερα, γίνονται προσπάθειες να αντικατασταθεί το TiO<sub>2</sub> των DSSC από κάποιο πολυμερές χωρίς όμως επιτυχία μέχρι στιγμής. Η μέγιστη απόδοση που

έχει επιτευχθεί με τη χρήση κάποιου αγωγίμου πολυμερούς αντί ημιαγωγού είναι 3% ενώ με το  $\text{TiO}_2$  έχει φτάσει το 11%.

**Ολοκληρωμένα κυκλώματα – MTOS:** Από τις απαρχές της μικροηλεκτρονικής, το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) ήταν το μονωτικό που κυριαρχούσε λόγω των ασύγκριτων μονωτικών του ιδιοτήτων, της ευκολίας επεξεργασίας του και της συμβατότητας του με την τεχνολογία πυριτίου. Η συνεχής εξέλιξη της μικροηλεκτρονικής, η απαίτηση για μικρότερες διαστάσεις και η ανάγκη για παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) έφεραν τις διαστάσεις των κυκλωμάτων στο επίπεδο των nm. Όμως όταν το πάχος του  $\text{SiO}_2$  μειώνεται κάτω από τα 3nm, το μέχρι τότε αξεπέραστο σε ποιότητα και αξιοπιστία υλικό καθίσταται ακατάλληλο, επειδή το ρεύμα διαρροής (leakage current) λόγω του φαινομένου σήραγγος (direct tunneling) είναι πολύ μεγάλο.

Έχουν γίνει πολλές έρευνες για την ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά (high-k dielectric materials) που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα MOSFET σαν μονωτές πύλης (gate insulator) και σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας. Από τα υλικά αυτά, το  $\text{TiO}_2$  και το  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  κέρδισαν την προσοχή λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (>10) και του κατάλληλου ύψους φράγματος δυναμικού (barrier height). Τα τρανζίστορ που αναπτύχθηκαν με χρήση  $\text{TiO}_2$  ονομάζονται MTOS (Metal-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si). Αυτά σε σύγκριση με τα MOS έχουν μία επιπρόσθετη επίστρωση  $\text{TiO}_2$ . Θεωρώντας ότι οι δύο διαδοχικές επιστρώσεις  $\text{SiO}_2$  και  $\text{TiO}_2$  είναι ισοδύναμες με δύο χωρητικότητες σε σειρά, αναμένεται η συνολική χωρητικότητα των MTOS να είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη των MOS. Όμως, όπως υπολογίζεται πειραματικά, είναι ελαφρώς μικρότερη ή ίση και αυτό οφείλεται στην ανάμιξη (intermixing) των δύο επιστρώσεων.

Τα MTOS εμφανίζουν μικρότερη τάση κατάρρευσης (breakdown voltage), μικρότερο ρεύμα διαρροής και συνεπώς μεγαλύτερη αξιοπιστία από τα MOS. Έτσι είναι πολύ πιθανή η χρήση τους στο άμεσο μέλλον σε μνήμες και άλλες λογικές ψηφιακές διατάξεις [23],[24].

**Αισθητήρες Υδρογόνου:** Εδώ το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται στην μορφή νανοσωλήνα (nanotube) [25]. Είναι τουλάχιστον 1500 φορές πιο αποτελεσματικό από άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό. Εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία και καλή απόκριση, παράγεται εύκολα και δεν φτάνει σε κορεσμό.

Το στοιχείο που κάνει τη διαφορά δεν είναι η επιφάνεια αλλά η συνεκτικότητα (connectivity) μεταξύ των νανοσωλήνων, όπου η παρουσία του υδρογόνου προκαλεί μεγάλη αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Το φαινόμενο αποδίδεται από τους ερευνητές στο γεγονός ότι όταν τα μόρια του υδρογόνου φτάσουν στην επιφάνεια της τιτανίας διασπώνται και καθώς εισχωρούν στο πλέγμα των νανοσωλήνων λειτουργούν σαν δότες ηλεκτρονίων αυξάνοντας την αγωγιμότητα του υλικού.

Ένα πρόβλημα που συναντάται συχνά σε αισθητήρες αερίων είναι το ότι με τη χρήση και την πάροδο του χρόνου μολύνονται είτε από το αέριο που ελέγχουν είτε από άλλους παράγοντες που βρίσκονται στο περιβάλλον τους. Αυτό πολλές φορές οδηγεί σε εσφαλμένες ενδείξεις ή ακόμα και στην καταστροφή των αισθητήρων. Αντίθετα, οι αισθητήρες υδρογόνου από νανοσωλήνες  $\text{TiO}_2$  έχει αποδειχθεί ότι αυτοκαθαρίζονται (self clean) και συνεπώς δεν επηρεάζεται η λειτουργία τους από παράγοντες όπως η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και το οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ).

Οι αισθητήρες αυτοί μπορούν να μετρήσουν αποτελεσματικά περιεκτικότητες υδρογόνου από ένα εκατομμυριοστό (ppm) έως 4%. Χρησιμοποιούνται για έλεγχο ποιότητας σε εργοστάσια τροφίμων, για την μέτρηση των παραγόμενων ρύπων σε μηχανές καύσης και για την παρακολούθηση της εξέλιξης βακτηριακών λοιμώξεων.

### **Εφαρμογές επικάλυψης:**

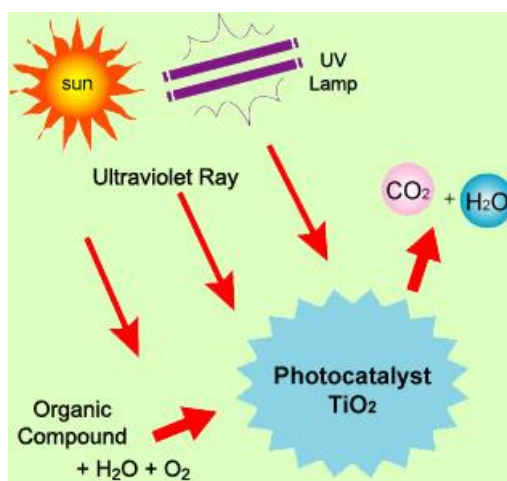
Επικάλυψη γυαλιού: Όταν στο τζάμι πέσει νερό, προκαλείται ένα υδροφιλικό φαινόμενο. Το νερό καλύπτει όλη την επιφάνεια του γυαλιού, όχι σε σταγόνες, όποτε κάνει αποτελεσματικότερη την απομάκρυνση της σκόνης. Επιπροσθέτως, όταν υγρός αέρας έρχεται σε επαφή με το γυαλί, διαμορφώνονται μικρά σταγονίδια ύδατος, και το γυαλί θολώνεται. Στο επικαλυμμένο με διοξείδιο τιτανίου γυαλί, το ύδωρ διαμορφώνει ένα συνεχές επίπεδο φύλλο, με αποτέλεσμα να αποσοβείται το φαινόμενο της θόλωσης.

Επικάλυψη πλακιδίων: Η επίστρωση με διοξείδιο του τιτανίου σε πλακίδια τοίχου και δαπέδου αποτρέπει την ανάπτυξη βακτηριδίων στην επιφάνειά τους, μεταξύ άλλων κατά κλάδων σταφυλόκοκκου ανθεκτικών στη μεθικιλίνη, κατά *E. Coli* και κατά *pseudomonas aeruginosa* καθώς εξολοθρεύονται με ρυθμό ταχύτερο από εκείνο με τον οποίο αναπαράγονται. Επίσης καταστρέφονται και τα μικρόβια που αιωρούνται στον αέρα. Αποτελεί ιδανική εφαρμογή για χειρουργεία και άλλους νοσοκομειακούς

χώρους, εργαστήρια, μεγάλες κουζίνες, τουαλέτες, αποδυτήρια, πλυντήρια, ντους και κάθε τύπου εγκαταστάσεις επεξεργασίας τροφίμων.

Επικάλυψη κατασκευαστικών-δομικών υλικών: Το διοξείδιο τιτανίου μπορεί να ‘ντύσει’ πολλά οικοδομικά υλικά. Κατά την εφαρμογή αυτή το υλικό συναντάται σε μορφή ταινιών. Αυτές οι ταινίες παρουσιάζουν μια αυτοκαθαριζόμενη επίδραση λόγω των ισχυρών οξειδωτικών ιδιοτήτων με σκοπό την προστασία του κτιρίου από την ύπαρξη περιβαλλοντικών αστικών ρύπων.

**Εφαρμογές φωτοκατάλυσης:** Όπως αναφέρθηκε, φωτοκατάλυση ονομάζεται η ιδιότητα κατά την οποία υπό την πρόσπτωση υπεριώδους ακτινοβολίας στο  $\text{TiO}_2$ , ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ισχυρών παραγόντων οξείδωσης (Σχήμα 3.12).



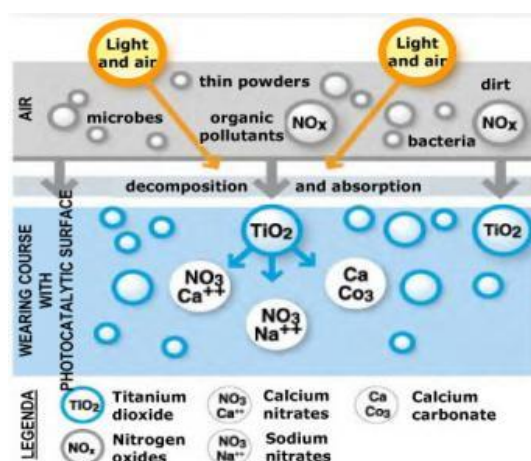
Σχήμα 3.12 Φωτοκαταλυτική αντίδραση

**Καθαρισμός αέρα και νερού:** Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται για να αφαιρεθούν από την ατμόσφαιρα παθογόνες ουσίες, όπως το αιθυλένιο και αλλεργιογόνοι μικροοργανισμοί, όπως οι μύκητες και τα βακτήρια. Το  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται είναι σε μορφή λεπτής ταινίας (thin film). Τα πλεονεκτήματα του έναντι των ιονιστών είναι ότι δεν παράγει όζον και δεν χρειάζεται η ανανέωση του υλικού. Δεν απομακρύνει απλά τους μολυσματικούς παράγοντες αλλά τους καταστρέφει μετατρέποντας τους σε νερό και  $\text{CO}_2$ . Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογή από αυτοκίνητα, ψυγεία, κλιβάνους, κτηνοτροφικές μονάδες έως και διαστημικούς σταθμούς και οχήματα. Η NASA έχει αναπτύξει το σύστημα AiroCide

για τον καθαρισμό και τον έλεγχο της ποιότητας του αέρα στους διαστημικούς σταθμούς και οχήματα. Η αρχή λειτουργίας του φαίνεται συνοπτικά στο σχήμα 3.13.

Επειδή σε εσωτερικούς χώρους δεν υπάρχει ακτινοβολία απευθείας από τον ήλιο, το ίδιο το σύστημα παράγει την απαραίτητη υπεριώδη ακτινοβολία. Η απόδοση της τεχνικής αυτής φτάνει το 99,9% και είναι η πιο αποτελεσματική για τον καθαρισμό του αέρα.

Παρόμοια είναι και η χρήση του υλικού για τον καθαρισμό του νερού. Εδώ η ακτινοβολία λαμβάνεται απευθείας από τον ήλιο και δεσμεύεται με τη χρήση ζεολίθου (zeolite). Το  $TiO_2$  αντιδρά και παράγει τους οξειδωτικούς παράγοντες οι οποίοι σε συνδυασμό με την ακτινοβολία καταστρέφουν τις ανεπιθύμητες ουσίες που περιέχονται στο νερό. Επίσης, μπορούν να απομακρυνθούν και ανόργανες ουσίες όπως μέταλλα αν μετατραπούν σε άλλες μορφές. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ οικονομική και μπορεί να βρει εφαρμογή σε μέρη που αντιμετωπίζουν προβλήματα μόλυνσης του νερού όπως η Αφρική.



Σχήμα 3.13 Το σύστημα καθαρισμού του αέρα με χρήση  $TiO_2$

**Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) σε καύσιμη ύλη:** Μια σειρά από νανοσωλήνες είναι σε θέση να μετατρέψουν ένα μείγμα διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών σε φυσικό αέριο σε πρωτοφανή ποσοστά. Το γεγονός αυτό μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, οι οποίες αυξάνουν τη θερμοκρασία και φέρνουν έτσι την αλλαγή του κλίματος του πλανήτη μας. Οι διατάξεις αυτές προσφέρουν έναν νέο τρόπο για να πάρουμε το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και την μετατροπή του σε καύσιμα ή άλλες χημικές ουσίες για τη μείωση της επίδρασης της καύσης των ορυκτών καυσίμων στο παγκόσμιο κλίμα. Ερευνητικές

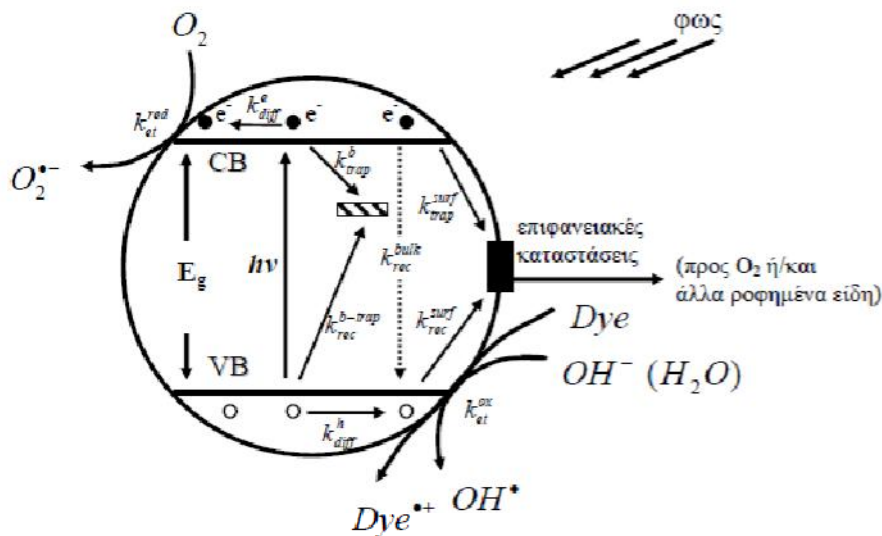


ομάδες έχουν αναπτύξει μεθόδους για τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε οργανικές ενώσεις όπως το μεθάνιο, με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου ή νανοσωματιδίων ως καταλύτες, αντιδράσεις για τις οποίες απαιτείται υπεριώδες φως. Η επανάσταση αυτών των ερευνών έχει να κάνει με μία μέθοδο που λειτουργεί σε ένα ευρύτερο φάσμα συχνοτήτων μέσα στο ορατό ηλιακό φως. Διαπιστώθηκε ότι δύναται να ενισχυθεί η καταλυτική ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου διαμορφώνοντάς το σε μορφή νανοσωλήνων, που ο κάθε ένας έχει πλάτος 135 νανόμετρα και μήκος 40 μικρά, με αποτέλεσμα να αυξήσουν τη συνολική επιφάνεια. Επιπλέον, οι νανοσωλήνες επιστρώθηκαν με καταλυτικά σωματίδια χαλκού και πλατίνας που αύξησαν έτσι τις δραστηριότητες τους. Οι ερευνητές τοποθέτησαν μια επιφάνεια νανοσωλήνων με εμβαδόν δύο τετραγωνικών εκατοστών μέσα σε ένα μεταλλικό θάλαμο με ένα παράθυρο από χαλαζία. Στη συνέχεια διοχέτευσαν μέσα στο θάλαμο διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς και το τοποθέτησαν στον ήλιο για τρεις ώρες. Η ενέργεια των ηλιακών ακτινών μετέτρεψε το διοξείδιο και τους υδρατμούς σε μεθάνιο και άλλες οργανικές στοιχεία, όπως αιθάνιο και προπάνιο, με ρυθμό 160 μικρολίτρων ανά ώρα και ανά γραμμάριο νανοσωλήνων. Το αποτέλεσμα αυτό είναι 20 φορές υψηλότερο από ό,τι έχει επιτευχθεί μέχρι τώρα, αλλά θεωρείται ακόμα αρκετά χαμηλό για να μπορέσει να έχει άμεση πρακτική εφαρμογή. Αν η χημική αντίδραση διακοπεί νωρίς, η συσκευή παράγει ένα μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, γνωστό ως "αέριο σύνθεσης" (syngas), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε πετρέλαιο ντίζελ.

**Διάσπαση υγρών αποβλήτων:** Η φωτοκαταλυτική διάσπαση υδατικών διαλυμάτων του Acid Orange 7 (AO7), ενός αζωχρώματος που αποτελεί τυπικό δείγμα των μη-βιοαποδομήσιμων χρωστικών ουσιών που απαντώνται στα υγρά απόβλητα βιομηχανιών υφαντουργίας, μελετήθηκε με χρήση καταλύτη  $TiO_2$  και τεχνητής ηλιακής ή ορατής (>400 nm) ακτινοβολίας. Τα αζωχρώματα είναι μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από έναν αζωδεσμό ( $-N\equiv N-$ ), ο οποίος συνδέεται με  $sp^2$ -υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Οι χρησιμοποιούμενες από τα βαφεία χρωστικές δημιουργούν μία σειρά από προβλήματα στη λειτουργία των συμβατικών, βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων, αφού είναι ιδιαίτερα δύσκολη ή αδύνατη η καταστροφή τους παρουσία τόσο αερόβιων, όσο και αναερόβιων συνθηκών. Η απομάκρυνση τους στους βιολογικούς καθαρισμούς οφείλεται κυρίως στη προσρόφησή τους στους

μικροοργανισμούς, παρά στην οξείδωσή τους, με αποτέλεσμα τη μείωση του μικροβιακού πληθυσμού, συνεπώς και της απόδοσης των συμβατικών μεθόδων.

Βρέθηκε ότι όταν χρησιμοποιείται ηλιακή ακτινοβολία, η διάσπαση των μορίων του ΑΟ7 λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μέσω μιας σειράς βημάτων οξείδωσης που οδηγούν στον σχηματισμό ενδιάμεσων, κυρίως αρωματικών και αλειφατικών οξέων, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται περαιτέρω προς ενώσεις με προοδευτικά μικρότερο μοριακό βάρος. Τελικά, επιτυγχάνεται πλήρης αποικοδόμηση του αζωχρώματος, με σχηματισμό  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση και ανόργανων ιόντων στο διάλυμα. Όταν χρησιμοποιούνται φωτόνια ορατού φωτός, τα ενδιάμεσα της αντίδρασης είναι παρόμοια με αυτά που παρατηρήθηκαν με τη χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά ο αποχρωματισμός λαμβάνει χώρα με μικρότερους ρυθμούς. Επιπλέον, μετά τον αποχρωματισμό του διαλύματος, το COD δεν μειώνεται περαιτέρω και τα ενδιάμεσα της αντίδρασης μένουν σταθερά με το χρόνο ακτινοβολήσης υποδεικνύοντας ότι, στην περίπτωση αυτή, η φωτοκαταλυτική διάσπαση με χρήση ορατής ακτινοβολίας λαμβάνει χώρα μέσω του μηχανισμού “φωτοευαισθητοποίησης” (Σχήμα 3.14). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης του συστήματος, ο αρχικός ρυθμός αποχρωματισμού εξαρτάται από την ένταση και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, από την κάλυψη της επιφάνειας, από την αρχική συγκέντρωση του αζωχρώματος, από τη συγκέντρωση του  $\text{TiO}_2$  και από το αρχικό pH.



Σχήμα 3.14 Μηχανισμός φωτοευαισθητοποίησης

### 3.6.5 Βιομηχανική Παραγωγή

Ενώ ακόμα επικρατεί η διαδικασία των θειικών στη βιομηχανική παραγωγή του, μία καινούρια σχετικά διαδικασία παραγωγής, με την τεχνική των χλωριόντων, αποκτά ενδιαφέρον. Οι απαιτήσεις σε πρώτες ύλες και για τις δύο διαδικασίες είναι αρκετά ενδιαφέρουσες. Και οι δύο έχουν οικονομοτεχνικά προβλήματα, επειδή χρησιμοποιούν ακριβά αντιδραστήρια, έχουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων με μικρό οικονομικό ενδιαφέρον [26], [27].

#### 3.6.5.1 Διαδικασία θειικών

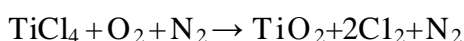
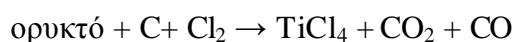
Η τεχνική αυτή βασίζεται στην κατεργασία των κατάλληλων ορυκτών με θειικό οξύ. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το  $H_2SO_4$  δεν προσβάλλει το ρουτίλιο ή τα υψηλής καθαρότητας ορυκτά του τιτανίου. Ακόμα, ότι τα υψηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο ορυκτά είναι ακατάλληλα, λόγω της ανεπιθύμητης επίδρασης του στο λευκό χρώμα του τελικού προϊόντος.

Γίνεται κατεργασία του ιμηνίτη με πυκνό θειικό οξύ (98%) σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό να μετατραπούν το τιτάνιο και ο σίδηρος στα αντίστοιχα θειικά άλατα, που μπορούν να απομακρυνθούν από την κύρια μάζα του ορυκτού με νερό, ή αραιό διάλυμα οξέος. Τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου στο στάδιο αυτό ανάγονται στα αντίστοιχα του δισθενούς με την προσθήκη «σκραπ» σιδήρου. Κατά την ψύξη, ο  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , γνωστός ως *copperas*, διαχωρίζεται και μπορεί να απομακρυνθεί. Ακολουθεί κατεργασία του συμπυκνωμένου υγρού με ατμό για την υδρόλυση του θειικού τιτανιλίου ( $TiOSO_4$ ), με μία ισχυρώς εξώθερμη διαδικασία, που σφίγγει τον πολτό και δημιουργεί ένα κολλοειδές ένυδρο οξειδίο γνωστό ως πάστα θειικών. Πριν από την υδρόλυση, προστίθενται ορισμένα αντιδραστήρια για τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης, που καθορίζουν τον κρυσταλλικό τύπο του  $TiO_2$ . Εάν απαιτείται ο πλέον ανθεκτικός και λευκός τύπος του ρουτιλίου, προστίθενται μικρές ποσότητες ψευδαργύρου, ή αλάτων του αλουμινίου και αν απαιτείται ο τύπος του ανατάση προστίθενται φωσφορικά άλατα.

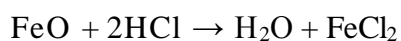
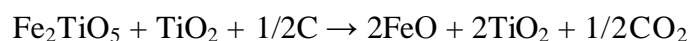
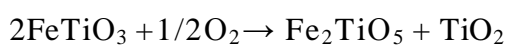
Τελικά, η πάστα πυρώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-900 °C όπου απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας με ανοχή  $\pm 5$  °C για να αποτραπεί πυροσυσσωμάτωση ή αποχρωματισμός.

#### 3.6.5.2 Διαδικασία χλωριόντων

Στην τεχνική αυτή οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται αποσκοπούν στην παρασκευή  $TiCl_4$ , το οποίο στη συνέχεια καθαρίζεται και οξειδώνεται σε  $TiO_2$ :



Αμφότερα, ρουτίλιο και ιλμενίτης χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στη διαδικασία, αλλά το ρουτίλιο έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτούνται μόνο 0.77 τόνοι χλωρίου ανά τόνο παραγόμενου  $\text{TiCl}_4$ , από τους οποίους οι 0.73 ανακτώνται, ενώ ο ιλμενίτης χρειάζεται 1.1 τόνους από τους οποίους μόνο οι 0.73 επιστρέφουν στο δεύτερο στάδιο. Συνεπώς, αποτελεί συνήθη πρακτική η αποικοδόμηση του ιλμενίτη σε συνθετικό ρουτίλιο με μία διαδικασία εκχύλισης από το ορυκτό και οξείδωσης του στη συνέχεια μέσα σε μία κάμινο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την τεχνική αυτή μπορούν να συνοψιστούν στις παρακάτω:



Η αντίδραση μεταξύ πρώτης ύλης, κοκ και χλωρίου συνήθως γίνεται γύρω στους 950 °C και η αντίδραση μεταξύ  $\text{TiCl}_4$  και εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αέρα στους 1000 °C περίπου.

### 3.7 Υλικά προσμίξεων: Τριοξείδιο του Αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) & Ανθρακικό Λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

#### 3.7.1 Τριοξείδιο του Αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Γενικά

Το τριοξείδιο του αλουμινίου ή αλλιώς η αλουμίνα, αντιπροσωπεύει το 25% του στερεού φλοιού της γης και όμως δεν απαντάται συνήθως με την ελεύθερη μορφή της. Χαρακτηριστικό του  $\text{Al}^{3+}$  είναι το γεγονός ότι είναι ένα μικρό ιόν με υψηλό φορτίο, παρόμοιο σε μέγεθος και αντοχή ηλεκτροστατικού δεσμού με το  $\text{Si}^{4+}$ , έτσι το  $\text{Al}^{3+}$  χαρακτηρίζεται ως ιδανικό για την ένωσή του με την οικογένεια των πυριτικών ενώσεων (τα αργιλοπυριτικά) [6],[7],[26]-[31].

Μερικές χρήσιμες ιδιότητες της αλουμίνας είναι το υψηλό σημείο τήξης της, η χημική σταθερότητα, ηλεκτρική αντίσταση και σκληρότητα. Η αλουμίνα είναι στην βιομηχανία των κεραμικών ότι είναι ο σίδηρος στην βιομηχανία των μετάλλων. Είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο κεραμικό. Η κονία (powder) αλουμίνας παράγεται μαζικά και με μικρό κόστος. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία διαφόρων τύπων κεραμικής και με αρκετές διαφορετικές ιδιότητες.

Οι βασικές αγορές για υλικά που βασίζονται στην με ποσοστιαία κατάταξη είναι: Πυρίμαχα υλικά (50%), στιλβωτικά (20%), πυρότουβλα και μπουζί (15%) και κεραμικά με χρήση στην ηλεκτρονική (10%).



Σχήμα 3.15 Προϊόντα από αλουμίνα

Η χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία εφαρμογών που κυμαίνονται από το αντιολισθητικό επίστρωμα που χρησιμοποιείται στην κατασκευή των δρόμων (παραπροϊόν καθαρισμού του βωξίτη) μέχρι την υψηλής πυκνότητας και καθαρότητας αλουμίνα που χρησιμοποιείται στα τεχνητά ανθρώπινα μέλη. Διάφορα προϊόντα από αλουμίνα φαίνονται στο Σχήμα 3.15.

Το μέγεθος των κόκκων της κονιάς που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τέτοιων προϊόντων ποικίλει από cm σε μερικές βιομηχανικές εφαρμογές και κατασκευές κτιρίων μέχρι και μm με χρήσεις σε μονολιθικές πυρίμαχες ύλες (monolithic refractories).

### 3.7.1.1 Πηγές-Παρασκευή

Οι συνηθέστερες πηγές από τις οποίες λαμβάνεται η αλουμίνα είναι ο υδραργιλίτης ή γυσίτης ( $Al(OH)_3$ ), που αντιπροσωπεύει τη μορφή της πλήρους ενυδατωμένης φάσης, ο βωξίτης ( $Al_2O(OH)_4$ ) και ο διάσπορος ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ). Ο βωξίτης είναι το κύριο ορυκτό, από την επεξεργασία του οποίου εξάγεται η αλουμίνα. Οι τύποι αυτοί αντιπροσωπεύουν διάφορα στάδια ενυδάτωσης και συχνά απαντώνται σε μείγματα μεταξύ τους.

Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της αλουμίνας διαφέρουν ανάλογα με την πρώτη ύλη που διατίθεται, τις σχετικές τεχνικές των χημικών διαδικασιών και των πηγών ενέργειας κάθε χώρας. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι παρακάτω διαδικασίες:

#### 3.7.1.1.1 Διεργασία Bayer

Η διεργασία αυτή είναι ευρέως διαδεδομένη για παραγωγή φθηνής αλουμίνας από βωξίτη. Τέσσερις τόνοι βωξίτη απαιτούνται για την παραγωγή δύο τόνων αλουμίνας. Εργοστάσια παραγωγής συναντώνται κοντά σε ορυχεία βωξίτη για οικονομικούς λόγους. Το κόστος της παραγωγής εξαρτάται από το βαθμό καθαρότητας και την κοκκομετρική διαβάθμιση που απαιτεί ο καταναλωτής. Αποτελείται από πέντε στάδια:

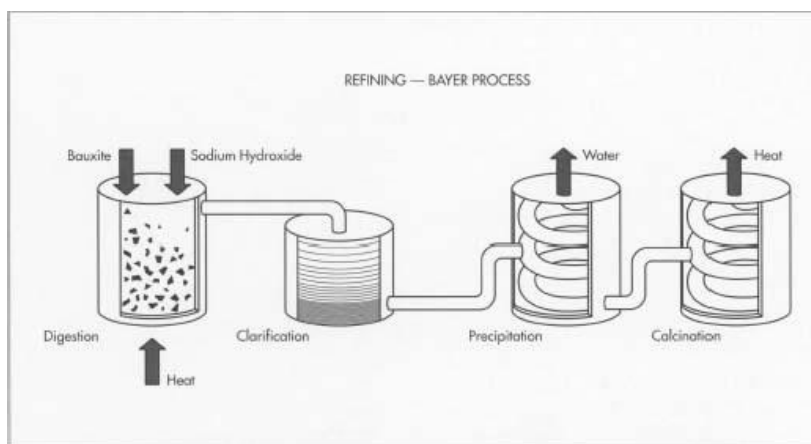
- Προετοιμασία της πρώτης ύλης
- Πέψη
- Καθαρισμός
- Καταβύθιση
- Πύρωση

Η εξίσωση που ακολουθεί συνοψίζει τις αντιδράσεις :



Από το διάλυμα αργλικού νατρίου μετά από συμπύκνωση μέχρι κορεσμού και διαδικασία γήρανσης σχηματίζεται λεπτόκοκκος γυσίτης. Με συνεχή έλεγχο των συνθηκών γήρανσης: θερμοκρασία, ανάδευση και χρόνο κατά τη διάρκεια της καθίζησης, επιτυγχάνουμε την οικονομικότερη παραγωγή καθώς και έλεγχο στο μέγεθος των κόκκων, την υφή και την καθαρότητα του γυσίτη. Στη συνέχεια με

υδρόλυση δημιουργείται ένα παχύρευστο ίζημα  $\text{Al}(\text{OH})_3$  και ακολουθεί πύρωση. Η τελική πύρωση γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από τους  $1200^\circ\text{C}$  για την μετατροπή του γυψίτη σε κεραμική αλουμίνα. Κατά το στάδιο της πέψης απομακρύνονται προσμίξεις όπως ο σίδηρος, το πυρίτιο και το τιτάνιο, οι μεγαλύτερες ποσότητες των οποίων απορρίπτονται ως ερυθρά ιλύς. Το ποσοστό καθαρότητας της αλουμίνας που μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο αυτή αγγίζει το 90%.



**Σχήμα 3.16** Διαδικασία παραγωγής αλουμίνας

### **3.7.1.1.2 Πυρο-γενετική διαδικασία**

Στη μέθοδο αυτή γίνεται κατεργασία του βωξίτη στους  $1200^\circ\text{C}$  πριν από την αντίδρασή του με λεπτόκοκκο  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Έτσι το ορυκτό μετατρέπεται σε μια σειρά αλάτων νατρίου και εκλύεται  $\text{CO}_2$ . Το αργλικό και το πυριτικό νάτριο απομακρύνονται με νερό και από την υδρόλυση του σιδηρικού νατρίου δημιουργείται ίζημα, γνωστό ως ερυθρά ιλύς. Ακολούθως το διάλυμα κατεργάζεται όπως στη διαδικασία Bayer και λαμβάνουμε την αλουμίνα.

Η διεργασία αυτή έχει κατά ένα μεγάλο ποσοστό αντικατασταθεί από τη μέθοδο Bayer λόγω της υψηλής ενεργειακής απαίτησης καθώς και της υψηλής τιμής των αντιδραστηρίων.

### **3.7.1.1.3 Μέθοδος Peniakoff**

Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνουμε αλουμίνα μικρότερης καθαρότητας αλλά με τη χρήση μιας εξώθερμης αντίδρασης επιτυγχάνουμε μείωση του ενεργειακού κόστους. Η μέθοδος περιλαμβάνει κατεργασία του βωξίτη, αλλά στη συνέχεια αναμειγνύεται με  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και θερμαίνεται στους  $900-1000^\circ\text{C}$  όπου λαμβάνει χώρα

μία εξώθερμη αντίδραση και εκλύεται  $\text{SO}_2$  και  $\text{CO}_2$  καθώς και άλατα νατρίου για περαιτέρω κατεργασία όπως σε όλες τις μεθόδους.

#### **3.7.1.1.4 Μέθοδος αργίλων**

Στη μέθοδο αυτή ο καολινίτης θερμαίνεται στους  $500^\circ\text{C}$ , μετασχηματίζεται σε μετακαολινίτη και ακολουθεί κατεργασία του με  $\text{HCl}$  ή  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και τελικά λαμβάνουμε την αλουμίνα στο διάλυμα. Στη συνέχεια με συμπύκνωση και κατεργασία του υγρού παραλαμβάνουμε την αλουμίνα. Αν και παράγονται δύο μόρια πυριτίας ανά μόριο αλουμίνας ως παραπροϊόν, η άργιλος και τα οξέα είναι σχετικά φθηνά.

#### **3.7.1.1.5 Χημική Διεργασία**

Με τη χημική επεξεργασία του αργίλου μπορούμε να παράγουμε τους πιο καθαρούς τύπους αλουμίνας. Μετά τη δημιουργία αργλικού διαλύματος από τον καολινίτη, αυτό κατεργάζεται με αμμωνία για το σχηματισμό γυψίτη. Στις διεργασίες αυτές το  $\text{Al}(\text{OH})_3$  αφού εκπλυθεί πυρώνεται για να σχηματιστεί αλουμίνα.

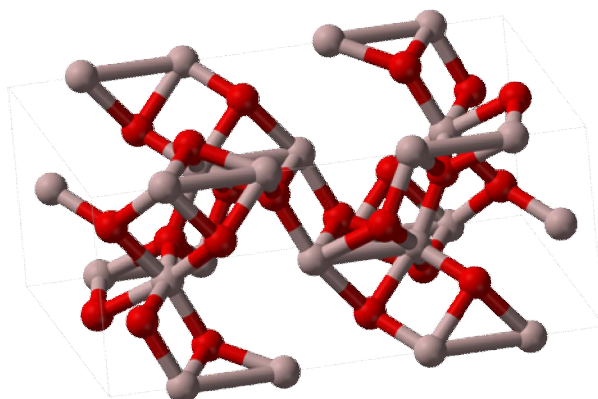
#### **3.7.1.2 Κρυσταλλική δομή**

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αλουμίνας, λόγω των διαφορετικών μεθόδων παρασκευής καθώς και της ευρείας περιοχής θερμοκρασιών πύρωσης. Οι διάφοροι λοιπόν τύποι της αλουμίνας αναφέρονται σε μερικά αφυδατωμένους τύπους, και σε προσμίξεις, που είναι βασικά τριαδικά οξειδία.

Οι διάφοροι τύποι αλουμίνας έχουν μερικώς άτακτη κρυσταλλική δομή, αλλά όλοι βασίζονται σε μια συμπαγή (closed-packed) δομή οξυγόνου με πληθώρα ατόμων αργιλίου τοποθετημένα σε θέσεις γύρω από αυτό. Καθώς πλησιάζουμε σε ισορροπία η δομή γίνεται όλο και πιο οργανωμένη.

Μια αρχική θεώρηση της δομής της αλουμίνας θα μπορούσε να τοποθετήσει κάθε ιόν  $\text{Al}^{3+}$  έτσι ώστε να έχει έξι πλησιέστερα γειτονικά ιόντα  $\text{O}^{2-}$  και κάθε ιόν  $\text{O}^{2-}$  έτσι ώστε να έχει τέσσερα  $\text{Al}^{3+}$  κατανεμημένα στις τέσσερις κορυφές του τριγωνικού πρίσματος. Βέβαια εδώ αναφερόμαστε σε μία υπεραπλούστευση, λόγω της υπερβολικά συμμετρικής διάταξης. Επίσης το ιόν του  $\text{Al}^{3+}$  είναι μικρό και υψηλά φορτισμένο και πρέπει επομένως να δίνει την αναγκαία πολωτική δύναμη για να παραμορφώσει αυτή την απλή διάταξη.





**Σχήμα 3.17** Κρυσταλλική δομή αλουμίνας.

Ένα πιο αξιόπιστο πρότυπο δομής επιτυγχάνεται θεωρώντας τις μονάδες  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σαν τρία ιόντα οξυγόνου που σχηματίζουν ένα ισοσκελές τρίγωνο με τα ιόντα του αργιλίου πάνω και κάτω από το κέντρο του τριγώνου. Μία από αυτές τις ομάδες τοποθετείται σε κάθε κορυφή του κύβου ενώ μία άλλη τοποθετείται στο κέντρο του κύβου, δίνοντας τους δύο μοριακούς τύπους. Κατόπιν, ο κύβος στρεβλώνεται κατά μήκος της κατεύθυνσης [111], τη διαγώνιο του σώματος, μέχρι η ρομβοεδρική γωνία γίνει  $55^\circ 17'$  και το μοναδιαίο κελί  $0,542\text{nm}$ . Αυτό τονίζει την παραμορφωτική διάταξη των ιόντων οξυγόνου γύρω από κάθε ιόν αργιλίου.

Αναφερόμενοι λοιπόν στην καθαρή αλουμίνα, περιοριζόμαστε σε μία μόνο κρυσταλλική δομή, την  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  που είναι γωνστή ως κορούνδιο (corundum). Η  $\alpha$ -έχει εξαγωνική δομή, και δύο μόρια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ανά μοναδιαία κυψελίδα. Οι δομές όλων των τύπων αλουμίνας θα αναφερθούν αναλυτικά στη συνέχεια για να μην γίνει σύγχυση αφού υπάρχει μόνο ένας τύπος καθαρού υλικού και δεν υπάρχουν πολυμορφισμοί στην καθαρή αλουμίνα.

### 3.7.1.3 Τύποι $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ιδιότητες

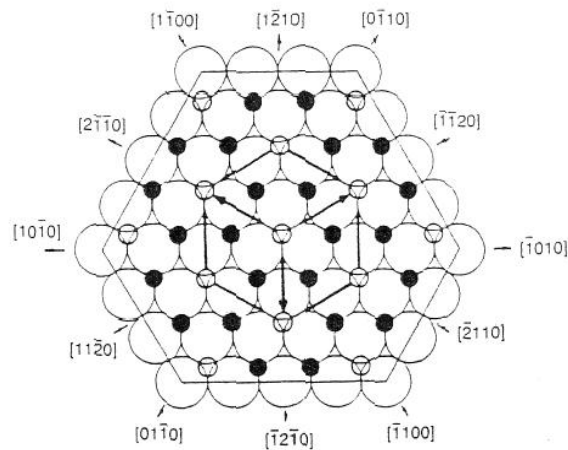
Το οξείδιο του αλουμινίου παρουσιάζεται σε διάφορες φάσεις ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ , κ.α), ανάλογα με τη θερμική επεξεργασία στην οποία υποβάλλουμε το υδροξείδιο του αλουμινίου. Η πιο σταθερή θερμοδυναμικά φάση είναι η  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ακολουθεί ανάλυση των τριών βασικότερων φάσεων της αλουμίνας.

#### 3.7.1.3.1 $\alpha$ -Αλουμίνα

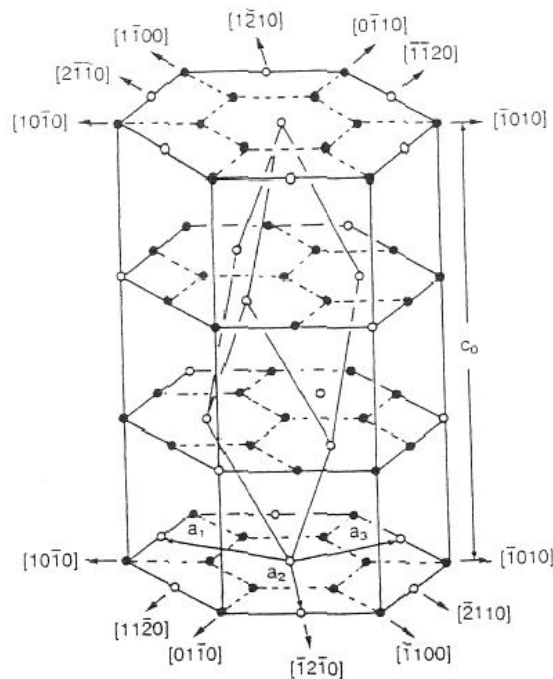
Η κρυσταλλική δομή της  $\alpha$ -Αλουμίνας είναι γνωστή για την εξαγωνική δομική κυψελίδα, το πιο συχνά χρησιμοποιούμενη για την περιγραφή της  $\alpha$ -Αλουμίνας, παρόλο που ο κρύσταλλος είναι στην πραγματικότητα ρομβοεδρικός. Η δομή του κρυστάλλου περιγράφεται συνήθως να έχει ανιόντα  $\text{O}^{2-}$  σε σχεδόν εξαγωνική closed

packed διάταξη με κατιόντα  $Al^{3+}$  να καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των διακένων του οκταέδρου όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18.

Οι κενές θέσεις των κατιόντων του πλέγματος χρησιμοποιούνται για να ορίσουν τα όρια της στοιχειώδους κυψελίδας (Σχήμα 3.19). Η χρήση αυτών των θέσεων στον καθορισμό του κελιού σημαίνει ότι υπάρχει μία περιστροφή  $30^\circ$  των α-αξόνων γύρω από τον c-άξονα όταν συγκρίνεται με hcp μέταλλα, έτσι ώστε τα closed packed επίπεδα στο πλέγμα των ανιόντων βρίσκονται στην κατεύθυνση  $\langle 1010 \rangle$  ενώ των hcp μετάλλων βρίσκονται στην κατεύθυνση  $\langle 1120 \rangle$ .



**Σχήμα 3.18** Ο βασικός σχηματισμός της α-αλουμίνας. Οι μεγάλοι λευκοί κύκλοι είναι το closed packed υπόστρωμα ανιόντων, οι μύυροι είναι τα κατιόντα που καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των διακένων του οκταέδρου. Οι μικροί λευκοί κύκλοι είναι κενά.



**Σχήμα 3.19** Υπόστρωμα κατιόντων στην  $\alpha$ -αλουμίνα. Οι μαύροι κύκλοι είναι Al, οι λευκοί κενά.

Ο Lee και ο Lagerlof ταξινόμησαν χρήσιμες κρυσταλλογραφίες και δεδομένα διάθλασης ηλεκτρονίων για την  $\alpha$ -Αλουμίνα, για την οργάνωση της μελέτης του κρυστάλλου. Περιλαμβάνουν στερεογραφικές μελέτες, πίνακες από διαστήματα μεταξύ επιπέδων, γωνίες και άξονες για τις ζώνες διάθλασης.

Από την περιγραφή της δομής δεν εκπλήσσει το εύρημα ότι, λόγω της μερικής ομοιοπολικότητας που προκύπτει από την πόλωση, η αλουμίνα δεν είναι πολύ πυρίμαχο υλικό (σημείο τήξης  $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ακόμα, η τάση ατμών αυξάνει γρήγορα από  $0,133\text{kNm}^{-2}$  στους  $2148\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε  $101,325\text{kNm}^{-2}$  στους  $2977\text{ }^{\circ}\text{C}$ , δίνοντας ένα σημείο βρασμού  $2980\text{ }^{\circ}\text{C}$ , και ατμούς που περιέχουν διάφορα σωματίδια αλουμινίου και οξυγόνου.

### 3.7.1.3.2 $\beta$ -Αλουμίνα

Η  $\beta$ -αλουμίνα προκύπτει από την αντίδραση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  γύρω στους  $1100^{\circ}\text{C}$  και αντιπροσωπεύει τις επιδράσεις που μπορεί να έχουν οι προσμείξεις κατιόντων στη βασική εξαγωνική δομή της αλουμίνας.

Παλαιότερα επικρατούσε η άποψη ότι τα υλικά  $\beta$ -αλουμίνας είναι απλώς μεταβολές στη δομή της  $\alpha$ -αλουμίνας μέσω μιας ποικιλίας θερμοκρασιακών

μετασχηματισμών. Με τον καιρό και μετά από σειρές πειραμάτων έγινε φανερό ότι ο όρος β-αλουμίνα αναφέρεται σε μία σειρά δυαδικών οξειδίων.

Ο ιδανικός τύπος που καθορίζει τη β-αλουμίνα είναι  $M_2O \cdot 11Al_2O_3$  και το μέλος που υπάρχει συχνότερα στη θέση M είναι το νάτριο. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αντί για  $Na^+$  λίθιο, άργυρος, κάλιο κ.τ.λ. και να προκύψουν έτσι οι υπόλοιπες συνθέσεις.

Η δομή της β-αλουμίνας είναι βασικά εξαγωνική  $R\bar{6}_3/mmc$ . Κάθε μοναδιαία κυψελίδα έχει κάθετα στον άξονα c δύο κατοπτρικά επίπεδα των ιόντων  $O^{2-}$  και  $M^{n+}$  που διαχωρίζονται από ένα «συγκρότημα επιπέδων» όπως του σπινέλιου. Αξίζει να αναφέρουμε ότι δεν υπάρχει ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των στρωμάτων αυτών.

Η ανάμειξη στερεού ανθρακικού νατρίου και α-αλουμίνας και η έψηση του μείγματος στους  $1100^\circ C$  συνιστούν έναν τυποποιημένο τρόπο παρασκευής της β-αλουμίνας με νάτριο, η οποία αποτελεί τον πρόδρομο για την παρασκευή άλλων τύπων β-αλουμίνας με εναλλαγή ιόντος. Οι νέες μέθοδοι περιλαμβάνουν επίσης και οργανικές διεργασίες

### 3.7.1.3.3 γ-Αλουμίνα

Η γ-αλουμίνα σχηματίζεται πριν από τον α-τύπο κατά την πύρωση του γυψίτη. Το όνομα γ-αλουμίνα δίνεται για να προσδιορίσει έναν αριθμό φάσεων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια αποσύνθεσης του ζελατινώδους  $Al(OH)_3$  και του βοημίτη,  $AlO(OH)$ . Κατά την πυροσυσσωμάτωση έχουμε μετατροπή φάσεων από γ σε α, σχηματίζεται μια μικροδομή που αποτελείται από α-κόκκους, μεγέθους της τάξης του  $\mu m$ , με ένα μεγάλο αριθμό αλληλοσυνδεδεμένων πόρων. Αυτό δείχνει ότι η πυροσυσσωμάτωση με μεγάλη ταχύτητα της λεπτής γ-αλουμίνας δεν οδηγεί πάντοτε σε βελτιώσεις των προϊόντων αλουμίνας με τη διαδικασία αυτή.

Ικανοποιητικά κρυσταλλωμένα δείγματα  $\gamma-Al_2O_3$  μπορεί να επιτευχθούν με την προσθήκη διαλύματος  $NH_3$  σε διάλυμα  $Al(NO)_3$  και ανάδευση, διήθηση του ιζήματος, έκπλυση, ξήρανση στους  $80^\circ C$  και θέρμανση στους  $915^\circ C$  για μία ώρα.

Ο μετασχηματισμός πάντως από γ σε α αλουμίνα συνεχίζει να παρουσιάζει ενδιαφέρον, γιατί πολλοί έχουν την άποψη ότι το  $\gamma-Al_2O_3$  είναι ένας ατελής σπινέλιος στον οποίο τα πρωτόνια παίζουν σταθεροποιητικό ρόλο, και τα ενδιάμεσα προϊόντα με πολύ κοντινές δομές εμφανίζουν την τεχνολογικά ενδιαφέρουσα αντίδραση, όπου ο καολινίτης μετατρέπεται σε μουλίτη.

#### **3.7.1.4 Εμπορικοί τύποι αλούμινας**

**Χυτή Αλούμινα (Smelter Grade):** Χυτή ή μεταλλουργική αλούμινα είναι το όνομα που δόθηκε στο οξείδιο του αλουμινίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του μετάλλου αλουμινίου. Παλαιότερα παρασκευαζόταν από υδροξείδιο του αλουμινίου με τη χρήση περιστρεφόμενων καμίνων αλλά σήμερα παράγεται σε ειδικούς ρευστοποιητές με την επεξεργασία της διαπύρωσης.

Στη διαδικασία αυτή το υδροξείδιο του αλουμινίου τροφοδοτείται σε ένα ρεύμα ζεστού αέρα αντίθετης κατεύθυνσης που παράγεται από φλεγόμενο καύσιμο υγρό ή αέριο. Σαν αποτέλεσμα έχουμε την απομάκρυνση του νερού χημικά και έτσι λαμβάνουμε την άνυδρη αλούμινα, σε εύρος θερμοκρασιών 180°C-600°C. Περαιτέρω έκθεση του υλικού σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000°C οδηγεί σε πιο σταθερές α-δομές.

**Άνυδρη Αλούμινα (Calcined):** Εάν η θερμοκρασία έκθεσης του υδροξειδίου του αλουμινίου ξεπεράσει το όριο των 1100°C, τότε περνά από όλα τα παραπάνω στάδια μετατροπών και έχουμε παραγωγή α-Αλούμινας, η οποία εμπορικά πραγματοποιείται σε επιμήκεις περιστροφικούς κλιβάνους.

Μεταλλοποιητές (metallisers) συχνά χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην αντίδραση για την μείωση της θερμοκρασίας. Οι πιο κοινοί μεταλλοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι φθοριούχα άλατα.

Η πιο βασική ουσία που μειώνει την καθαρότητα της αλούμινας είναι το οξείδιο του νατρίου. Διάφορες βαθμίδες καθαρότητας επιτυγχάνονται με διαφοροποιήσεις στο μέγεθος των κρυστάλλων, μορφολογικές και χημικές συστάσεις. Τα προϊόντα άνυδρης αλούμινας χρησιμοποιούνται ποικιλοτρόπως σε κεραμικές και πυρίμαχες εφαρμογές.

**Αλούμινα χαμηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό νάτριο (low soda):** Πολλές εφαρμογές, συγκεκριμένα στην ηλεκτρολογία/ηλεκτρονική, απαιτούν χαμηλή περιεκτικότητα ανθρακικού νατρίου στην αλούμινα. Έτσι ως low soda ορίζεται η αλούμινα με περιεκτικότητα μικρότερη από 0,1% κ.β. σε ανθρακικό νάτριο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους συμπεριλαμβανομένης της χρήσης διάφορων οξέων και χλωρίου.

**Ενεργή Αλούμινα (Reactive):** Ο όρος αυτός αποδίδεται σε σχετικά υψηλής καθαρότητας και μικρού μεγέθους κρυστάλλους (<1μm) αλούμινα, η οποία πυροσυσσωματώνεται σε πλήρως πυκνό σώμα σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες από τη low ή medium soda αλούμινα. Οι κονίες αυτές μεταφέρονται σε μύλο που σπάει τα

συσσωματώματα που προκύπτουν από την ξήρανση. Χρησιμοποιείται όπου χρειάζεται υψηλή μηχανική αντοχή, θερμική και χημική σταθερότητα.

**Tabular Αλούμινα:** Αυτή είναι α-Αλούμινα η οποία είναι είτε τηγμένη και έχει υποστεί πυρασσωμάτωση, είτε έχει υποστεί επανακρυσταλλοποίηση, και ονομάζεται έτσι επειδή περιέχει μορφολογικά πολλά επίπεδα σχηματισμένων κρυστάλλων κορουνδίου. Παράγεται με την συμπίεση άνυδρης αλούμινας σε καλούπια και στη συνέχεια με θέρμανσή της σε θερμοκρασία 1700 °C -1850°C σε αξονικούς κλιβάνους. Μετά τη θέρμανση, η χυτή αλούμινα εξάγεται από τα καλούπια και μπορεί με θραύση, κοσκίνισμα ή άλεσμα της να παράγουμε διάφορα μεγέθη κόκκων.

Καθώς το υλικό έχει πυροσυσσωματωθεί χάνει σε μεγάλο βαθμό την πορώδη υφή του και αποκτά υψηλή πυκνότητα, χαμηλή διαπερατότητα, καλή χημική αδράνεια, γίνεται ιδιαίτερα δύστηκτο και έτσι είναι κατάλληλο για πυρίμαχες εφαρμογές.

**Τηγμένη Αλούμινα (Fused):** Φτιάχεται σε φούρνους ηλεκτρικών τόξων, με το ρεύμα να διαρρέει κατακόρυφα ηλεκτρόδια άνθρακα. Η παραγόμενη θερμότητα λιώνει την αλούμινα. Ο φούρνος περιλαμβάνει κελί από χάλυβα το οποίο ψύχεται από νερό. Η fused αλούμινα έχει ελάχιστα πορώδη υφή, υψηλή πυκνότητα, χαμηλή διαπερατότητα και ακόμα πιο υψηλό σημείο τήξης. Σαν αποτέλεσμα αυτών των χαρακτηριστικών χρησιμοποιείται στην κατασκευή λειαντικών και πυρίμαχων.

**Υψηλής καθαρότητας Αλούμινα (High Purity):** Αυτού του τύπου η αλούμινα πρέπει να έχει 99,99% καθαρότητα και κατασκευάζεται με διάφορες διαδικασίες, είτε ξεκινώντας από τη μέθοδο Bayer και στη συνέχεια με διαδοχικές διαδικασίες καθαρισμού είτε διαμέσου χλωρίωσης για την επίτευξη του απαραίτητου βαθμού καθαρότητας. Ακόμα υψηλότερες καθαρότητες παράγονται από τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, θεικού άλατος αλουμινίου αμμωνίου ( $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ) ή από το μέταλλο αλουμίνιο. Στην πρώτη περίπτωση ο βαθμός καθαρότητας επιτυγχάνεται με διαδοχικές επανακρυσταλλώσεις. Ιδιαίτερα μεγάλος βαθμός καθαρότητας, στη δεύτερη περίπτωση, μπορεί να γίνει αντιδρώντας το μέταλλο με μια αλκοόλη και στη συνέχεια καθαρίζοντας το αλκοξείδιο του αλουμινίου με απόσταξη, υδρόλυση και θέρμανση. Εφαρμογές περιλαμβάνουν την παραγωγή συνθετικών πολύτιμων λίθων, όπως ρουμπίνια και ζαφείρια για lasers.

Συνοψίζοντας οι **βασικότερες ιδιότητες** της αλούμινας είναι:

- Υψηλή αντοχή συμπίεσης (high compression strength)
- Υψηλή σκληρότητα
- Αντίσταση στις εκδορές
- Χημική αδράνεια σε μεγάλο αριθμό χημικών ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Αντίσταση στο θερμικό σοκ
- Υψηλός βαθμός διπλοθλαστικότητας
- Υψηλή διηλεκτρική αντοχή
- Υψηλή ηλεκτρική αντίσταση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες
- Διαπερατότητα σε μικροκυματικές συχνότητες
- Χαμηλή διατομή δέσμευσης νετρονίων
- Εύκολα διαθέσιμη πρώτη ύλη

#### **3.7.1.5 Εφαρμογές Αλούμινας**

Όπως είναι αναμενόμενο από την ανωτέρω ανάπτυξη των ιδιοτήτων και των μορφών της αλούμινας, υπάρχει ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, σε διάφορους τομείς, όπου η χρήση της κρίνεται ενδιαφέρουσα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι από μία ετήσια παραγωγή 60 εκατομμυρίων τόνων, το 90% χρησιμοποιείται για την κατασκευή του μετάλλου αλουμινίου. Ακολούθως αναφέρονται επιγραμματικά ορισμένες εφαρμογές της αλούμινας σε μία προσπάθεια κατηγοριοποίησης τους.

##### ***3.7.1.5.1 Εφαρμογές σχετιζόμενες με την σκληρότητα***

Η υψηλή σκληρότητα της αλούμινας και ιδιαίτερα στην κρυσταλλική της μορφή (κορούνδιο) οδήγησε σε εφαρμογές ως βοηθητικά εργαλεία κοπής μετάλλων.

Συναντάται συχνά σαν υλικό εξαρτημάτων αλεστικών μηχανών, όπως επίσης χρησιμοποιείται σαν μέρος του μύλου του τόρνου (Milling Media) σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών ανάλογα με την εφαρμογή που απαιτείται.

Το οξειδίου του αλουμινίου σε μορφή κονιάς χρησιμεύει σε λειαντικές εφαρμογές σαν γυαλιστικό, στιλβωτικό κ.α.

Με τη μορφή λεπτών σωματιών συνδεδεμένων με πυριτικό γυαλί, είναι η βάση για τα μπουζί των μηχανών εσωτερικής καύσης, για πυρότουβλα και για δοχεία που λιώνουν τήξης μετάλλων. Λόγω της υψηλής σκληρότητας η αλούμινα εμφανίζει μεγάλη αντίσταση σε εκδορές/ γδαρσίματα και γενικότερα μηχανική φθορά και διάβρωση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές όπως π.χ.

εσωτερική επένδυση σε σωληνώσεις και σκεύη/ δοχεία, σφράγισμα ασφαλείας σε αντλίες και στρόφιγγες, στεγανωτικούς δακτυλίους κ.α. Κεραμικά πολυκρυσταλλικής αλούμινας χρησιμοποιούνται αντί γυαλιού σαν προστατευτικό επίστρωμα σε λάμπες φθορισμού (fluorescent light lamps) και ηλεκτρονικές συσκευές. Λεπτό στρώμα  $Al_2O_3$  παράγεται ηλεκτροχημικά πάνω στο αλουμίνιο για να προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από διάβρωση.

#### **3.7.1.5.2 Εφαρμογές σχετιζόμενες με την θερμική αντοχή**

Η μεγάλη ελεύθερη ενέργεια (free energy) που περικλείει στη δομή της, καθιστά την αλούμινα χημικά σταθερή. Για τους λόγους αυτούς βρίσκει χρήση ως συστατικό σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας και ακραίων γενικότερα συνθηκών. Υλικά που υποβάλλονται σε τέτοιες ακραίες συνθήκες είναι οι πυρίμαχες ύλες και τα κεραμικά γενικά και πιο ειδικά οι σωλήνες σκαφιδίων των φούρνων, οι σωλήνες εργαστηριακών οργάνων και οι λαβίδες δειγμάτων, βασικά μέρη οργάνων για θερμικές δοκιμές καθώς επίσης συχνή είναι η χρήση της και σε αισθητήρες θερμοκρασίας.

#### **3.7.1.5.3 Εφαρμογές σχετιζόμενες με την ηλεκτρική μόνωση**

Η υψηλή ειδική αντίσταση και διηλεκτρική αντοχή (dielectric strength) δίνουν στην αλούμινα ιδιότητες εξαιρετού ηλεκτρικού μονωτή ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που οδηγεί σε χρήση της αλούμινας στην ηλεκτρονική ως υπόστρωμα σε transistors, ως υλικό διασύνδεσης και (σε εφαρμογές μικρότερων απαιτήσεων) ως αντιστάτη σε μπουζί τροχοφόρων και σαν μονωτήρα υψηλού δυναμικού.

Τέλος η υψηλή διηλεκτρική σταθερά σε συνδυασμό με τις μικρές διηλεκτρικές απώλειες, συγκεκριμένα στις υψηλές συχνότητες, οδηγούν στη χρήση της αλούμινας ως συστατικό σε μικροκυματικές συσκευές (Microwave Components), όπως π.χ. κυματοδηγούς.

#### **3.7.1.5.4 Χημικές εφαρμογές**

Στη χημική βιομηχανία κατασκευάζονται χημικά καθαριστικά για το νερό, όπως θειικό άλας αλουμινίου (aluminium sulphate), πολυχλωριούχο αλουμίνιο και αργλικό νάτριο, όπως επίσης και συγκεκριμένα χημικά καθαριστικά CD/DVD με καλύτερα αποτελέσματα από την ισοπροπυλική αλκοόλη.



Μεγάλο ποσοστό επίσης χρησιμοποιείται στην παρασκευή ζεολίθων (zeolites), πιγμέντων τιτανίας για επιστρώματα και επιβραδυντών πυρκαγιάς.

Μικρότερο ποσοστό χρησιμοποιείται στην παρασκευή φαρμάκων, οδοντόκρεμας, όπως επίσης και στην χρωματογραφία, στην οποία απαντάται σε τρεις τύπους, τους λεγόμενους Brockmann types, με διαφορετικό pH, ουδέτερο, αλκαλικό (9.5 pH) και όξινο (4,5pH σε διάλυμα νερού). Η αλούμινα χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με χρώμιο, μαγγάνιο και κοβάλτιο για τη δημιουργία ροζ χρώματος.

#### **3.7.1.5.5 Εφαρμογές στη Βιοϊατρική**

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αλούμινα υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται στην ορθοπεδική, σε εμφυτεύματα, και πιο συγκεκριμένα σε εγχειρήσεις αντικατάστασης ισχίου.

#### **3.7.1.5.6 Διάφορες εφαρμογές**

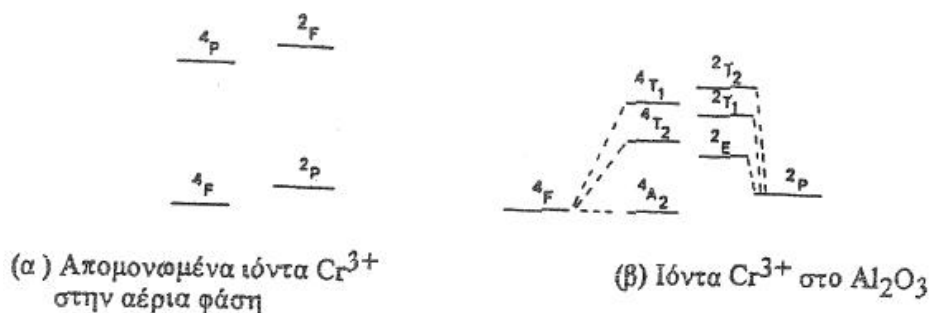
Αλούμινα χρησιμοποιείται ευρύτατα και σε μηχανισμούς ρολογιών, σε βαλλιστικές θωρακίσεις, στα ρουμπίνια κοσμημάτων, που είναι υψηλής ποιότητας κρύσταλλοι  $Al_2O_3$  που περιέχουν μικρή ποσότητα οξειδίου του χρωμίου με αποτέλεσμα τον κόκκινο χρωματισμό. Κατά αντιστοιχία έχουμε γαλάζιο χρώμα προσθέτοντας άτομα τιτανίου. Επίσης εμφανίζεται σε σωλήνες laser αερίου.

#### **3.7.1.5.7 Ακτίνες laser (Laser τύπου Ruby)**

Στην παράγραφο αυτή αναφέρεται μία χρήση του  $Al_2O_3$  που οφείλεται στην παραμόρφωση της δομής, όταν περιέχει μικρά ποσοστά ιόντων  $Cr^{3+}$  (στοιχείο μετάπτωσης). Το ενεργειακό διάγραμμα των ελεύθερων ιόντων  $Cr^{3+}$  στην αέρια φάση διαφέρει σημαντικά από αυτό των ιόντων  $Cr^{3+}$  στο  $Al_2O_3$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.20. Ο εκφυλισμός αυτός οφείλεται στην παρουσία ιόντων  $O^{2-}$

Δεδομένου ότι θέλουμε να επιτύχουμε ενίσχυση του φωτός επιθυμούμε την παρουσία περισσότερων ιόντων στη διεγερμένη κατάσταση έτσι ώστε το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του προσπίπτοντος φωτός να προκαλέσει περαιτέρω εκπομπή, εκτός από την αυτόματη.

Στην πραγματικότητα όμως στην διεγερμένη κατάσταση βρίσκονται λιγότερα ιόντα. Το πρόβλημα αυτό λύνεται από το ίδιο το  $Al_2O_3$ , στη δομή του οποίου υπάρχει κάποιος μηχανισμός όπου η αλληλεπίδραση των ιόντων  $Cr^{3+}$  με το πλέγμα, μέσω των πλησιέστερων ιόντων οξυγόνου στη σφαίρα ένταξης, απορροφά ενέργεια για να γίνει η  $^2E$  κατάσταση (Σχήμα 3.20) με αναστροφή πληθυσμού.



**Σχήμα 3.20** Παράσταση ενεργειακών σταθμών του  $\text{Cr}^{3+}$

(α) απομονωμένη κατάσταση, (β)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Το ενεργειακό φράγμα  ${}^2\text{E}$  προς  ${}^4\text{A}_2$  αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 694,3 nm στο κόκκινο τμήμα του φάσματος. Η πρόσπτωση ακτινοβολίας με αυτό το μήκος κύματος προάγει τη διαδικασία εξαναγκασμένης εκπομπής και τα ιόντα  ${}^2\text{E}$  του  $\text{Cr}^{3+}$  επιστρέφουν στην  ${}^4\text{A}_2$  κατάσταση, ενισχύοντας το διεγείρον κύμα (694,3 nm). Αυτό είναι μία δράση laser (ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας) και συγκεκριμένα έτσι λειτουργούσε η πρώτη διάταξη laser που κατασκευάστηκε (1960).

### 3.7.2 Ανθρακικό Λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )- Γενικά

Το ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) είναι λευκό στερεό, ελάχιστα διαλυτό στο νερό, ειδικού βάρους 2.1 και τήκεται στους  $735^\circ\text{C}$ . Παράγεται με διοχέτευση αέριου διοξειδίου του άνθρακα πάνω σε  $\text{Li}_2\text{O}$ . Αποτελεί το κύριο χημικό ενδιάμεσο για την παρασκευή άλλων ενώσεων του λιθίου. Χρησιμοποιείται επίσης ως καταλύτης, στην υαλουργία, την κεραμευτική κ.α. Η σημαντικότερη χρήση του, όμως, αφορά στη φαρμακευτική, λόγω της αποτελεσματικής δράσης του στη θεραπεία ψυχικών παθήσεων.

Το χημικό στοιχείο (**Li**) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 3, το πρώτο μέλος της ομάδας Ia του περιοδικού συστήματος, δηλαδή των μετάλλων των αλκαλίων, και ατομικό βάρος 6,94. Έχει θερμοκρασία τήξης  $180,54^\circ\text{C}$  και θερμοκρασία βρασμού  $1347^\circ\text{C}$  [6],[32],[33]. Χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα μεταφοράς θερμότητας και στις μπαταρίες και επίσης σε μερικούς σταθεροποιητές διάθεσης. Το λίθιο είναι ένα από τα μόλις τρία στοιχεία - και το μόνο μέταλλο - που δημιουργήθηκαν κατά τις πρώτες στιγμές της Μεγάλης Έκρηξης (τα άλλα δυο

στοιχεία είναι το υδρογόνο και το ήλιο, τα οποία, σύμφωνα με τους κοσμολόγους, δημιουργήθηκαν σε πολύ μεγαλύτερη αφθονία απ' ό,τι το λίθιο και το βηρύλλιο).

### 3.7.2.1 Χρήσεις

Το λίθιο βρίσκει σημαντικές εφαρμογές στην πυρηνική τεχνολογία, χρησιμοποιούμενο ως ψυκτικό μέσον στους πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το Li-7, το αφθονότερο από τα δύο σταθερά ισότοπα του λιθίου, εξαιτίας της μικρής μικροσκοπικής ενεργού διατομής του απορρόφησης νετρονίων, αποτελεί σε κατάσταση τήγματος ιδανικό ψυκτικό μέσον του πρωτεύοντος κυκλώματος ψύξης πυρηνικών αντιδραστήρων οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800°C. Το Li-6, το άλλο σταθερό ισότοπο του λιθίου, κατά τον βομβαρδισμό του με νετρόνια, παρέχει αέριο τρίτιο, το οποίο, μεταξύ των άλλων, χρησιμοποιείται και για την κατασκευή πυρηνικών όπλων.

Οι κύριες βιομηχανικές εφαρμογές του λιθίου αφορούν κυρίως στον χώρο της μεταλλουργίας ως υλικού απομάκρυνσης των προσμίξεων από βιομηχανικής σημασίας μέταλλα και κράματα, όπως είναι π.χ. ο σίδηρος, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και τα κράματα τους. Πράγματι, το λίθιο έχει την ικανότητα να δεσμεύει σημαντικό αριθμό κυρίως μη μεταλλικών χημικών στοιχείων, όπως είναι το οξυγόνο, το υδρογόνο, το άζωτο, ο άνθρακας, το θείο και τα αλογόνα. Το λίθιο χρησιμοποιείται, εξάλλου, ευρύτατα και σε οργανικές συνθέσεις. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του λιθίου, παραπλήσιας δομής με τις οργανομαγνησιακές ενώσεις, βρίσκουν ανάλογες εφαρμογές με τα αντιδραστήρια Γκρινιάρ. Ορισμένες ενώσεις του λιθίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στη βιομηχανία του τεχνητού καουτσούκ.

Τα ελαφρά κράματα λιθίου-μαγνησίου αποτελούν σημαντικά κατασκευαστικά υλικά, και χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική τεχνολογία και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Το μεταλλικό λίθιο, τέλος, αποτελεί πρώτη ύλη για την παρασκευή LiH και άλλων ενώσεων του.

Τα άλατα του λιθίου (ειδικά το ανθρακικό και το γλυκονικό) χρησιμοποιούνται στην ψυχιατρική ως ρυθμιστές της ψυχικής διάθεσης. Ασκούν θεραπευτική δράση σε καταστάσεις μανιακής διέγερσης και προληπτική στις μανιοκαταθλιπτικές ψυχώσεις. Στις καταθλιπτικές (μελαγχολικές) καταστάσεις, το λίθιο αυξάνει την ευαισθησία στα αντικαταθλιπτικά, των οποίων μπορούν να ελαττωθούν οι δόσεις. Οι παρενέργειες των αλάτων του λιθίου είναι ασήμαντες (ναυτία, διάρροια, τρεμούλα) και υποχωρούν ύστερα από ένα χρονικό διάστημα

θεραπείας. Η δηλητηρίαση, όμως, από λίθιο είναι βαριά και εκδηλώνεται με αταξία, εμετούς, διανοητική σύγχυση και στη συνέχεια με κώμα.

### 3.7.2.2 Ιδιότητες του Li

Το λίθιο είναι το ελαφρότερο από όλα τα στερεά χημικά στοιχεία. Είναι μέταλλο αργυρόλευκο, μαλακό (μαλακότερο από τον μόλυβδο αλλά σκληρότερο από τα υπόλοιπα αλκάλια), ελατό και όλκιμο, που κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο (ενδοκεντρωμένο) κυβικό κρυσταλλικό σύστημα. Το ίδιο και οι ενώσεις του χρωματίζουν κόκκινη τη φλόγα του λύχνου Μπούνσεν, γεγονός που είναι δυνατό να αξιοποιηθεί και για την ποιοτική ανίχνευση του στοιχείου. Πολλές από τις χημικές ιδιότητες του λιθίου είναι ανάλογες με εκείνες των άλλων αλκαλίων και κυρίως του νατρίου και του καλίου. Έτσι, το μέταλλο χαρακτηρίζεται από υψηλή χημική δραστηριότητα: καίγεται από το οξυγόνο παρέχοντας τα οξείδια  $\text{Li}_2\text{O}$  και  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Σε κατάσταση ερυθροπύρωσης ενώνεται με το υδρογόνο παρέχοντας υδρογονούχο λίθιο ( $\text{LiH}$ ), ενώ αντιδρά με το άζωτο ακόμη και στη συνήθη θερμοκρασία, σχηματίζοντας το αντίστοιχο νιτρίδιο ( $\text{Li}_3\text{N}$ ). Το λίθιο επιπλέει στο νερό, το οποίο συγχρόνως διασπά, σχηματίζοντας  $\text{LiOH}$  και υδρογόνο. Έτσι, φυλάσσεται μέσα σε αδρανείς υγρές ουσίες, όπως είναι η κηροζίνη ή η νάφθα, ώστε να αποτρέπεται η αντίδραση του με την υγρασία ή με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Από πολλές απόψεις, τέλος, το λίθιο παρουσιάζει σημαντικές αναλογίες με τα μέταλλα της σειράς των αλκαλικών γαιών και ιδιαιτέρως με το μαγνήσιο, με το οποίο έχει ατομική και ιοντική ακτίνα της ίδιας τάξης μεγέθους.

**Πυρηνικές ιδιότητες:** Το φυσικό λίθιο απαντά με τη μορφή μίγματος των δύο σταθερών ισοτόπων του:  $\text{Li-6}$  (7,4%) και  $\text{Li-7}$  (92,6%). Έχουν επίσης παρασκευαστεί και άλλα τρία ραδιενεργά ισότοπα του ( $\text{Li-5}$ ,  $\text{Li-8}$  και  $\text{Li-9}$ ) με χρόνους υποδιπλασιασμού μικρότερους του ενός δευτερολέπτου. Το  $\text{Li-7}$  χαρακτηρίζεται από μικρή μικροσκοπική ενεργό διατομή απορρόφησης νετρονίων γεγονός που το καθιστά κατάλληλο να χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσον σε πυρηνικούς αντιδραστήρες τοποθετημένους σε κινούμενα συστήματα, όπως είναι τα διαστημόπλοια και οι τεχνητοί δορυφόροι. Το λίθιο, εξάλλου, αποτελεί, μαζί με το τρίτιο ( $\text{H-3}$ ), ένα από τα κύρια υλικά των πειραματικών θερμοπυρηνικών αντιδραστήρων τύπου Τόκαμακ (Tokamak). Το 1932 οι πυρήνες των ατόμων του λιθίου χρησιμοποιήθηκαν ως στόχοι σε πυρηνικές αντιδράσεις. Σε αυτά τα πρωτοποριακά για την εποχή εκείνη πειράματα, που εκτελέστηκαν από τους Κόκροφτ

(John Cockroft) και Γουολτον (Ernest Walton), κάθε πυρήνας λιθίου απορροφούσε ένα πρωτόνιο, μετατρέπόμενος σε δύο πυρήνες ηλίου (σωματίδια α). Κατά τον βομβαρδισμό, εξάλλου, του Li-6 με θερμικά νετρόνια παράγονται ήλιο και τρίτιο.

**Βιολογικές ιδιότητες:** Η ευρεία διάδοση του λιθίου στα φυτά έχει ως αποτέλεσμα μια αντίστοιχη, αν και μικρότερης έκτασης, διάδοση αυτού του στοιχείου και στα ζώα. Τα άλατα του λιθίου, όταν απορροφώνται από τον οργανισμό, δρουν κατά τρόπο ιδιαίτερα πολύπλοκο. Χωρίς να είναι εξαιρετικά τοξικά, διαταράσσουν εκείνες τις λειτουργίες του οργανισμού οι οποίες επηρεάζονται από το ισοζύγιο των αλάτων. Δηλητηρίαση από λίθιο είναι δυνατό να επέλθει σε ασθενείς που καταναλώνουν τροφές με χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο. Τα άλατα του λιθίου απορροφώνται μεν από τον οργανισμό, αλλά αποβάλλονται πολύ γρήγορα με τα ούρα.

### 3.7.2.3 Παρασκευή

Η χημική κατεργασία των μεταλλευμάτων του λιθίου οδηγεί στον σχηματισμό υδροξειδίου του λιθίου (LiOH), ανθρακικού λιθίου (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ή θεικού λιθίου (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), τα οποία στη συνέχεια είναι δυνατό να μετατραπούν σε άλλες ενώσεις του λιθίου. Το μεταλλικό λίθιο παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση τήγματος μίγματος χλωριούχου λιθίου (LiCl) και χλωριούχου καλίου (KCl). Το LiCl, που καταναλίσκεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, μετατρέπόμενο σε μεταλλικό λίθιο, παράγεται συνήθως από κατάλληλη χημική κατεργασία αργιλιοπυριτικών ορυκτών του λιθίου. Το LiCl, εξάλλου, είναι δυνατό να ληφθεί με θέρμανση αργιλιοπυριτικών ορυκτών του λιθίου παρουσία άνθρακα μέσα σ' ένα ρεύμα αέριου χλωρίου. Επίσης παράγεται με υψηλή απόδοση και με διαβίβαση αέριου υδροχλωρίου υπεράνω μεταλλευμάτων λεπιδολίθου σε θερμοκρασία 935°C.

Η προσθήκη του KCl στο LiCl επιτρέπει τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης σε χαμηλότερες σχετικά θερμοκρασίες (της τάξης των 400°C- 420°C). Δεδομένου ότι η τάση απόθεσης του LiCl είναι χαμηλότερη από εκείνην του KCl, το μεταλλικό λίθιο αποτίθεται με καθαρότητα μεγαλύτερη από 97%. Οι χρησιμοποιούμενες ηλεκτρολυτικές κυψελίδες περιλαμβάνουν ανόδους από γραφίτη και καθόδους από χάλυβα. Το τήγμα του καθαρού μεταλλικού λιθίου που αποτίθεται στην κάθοδο προστατεύεται από την οξειδωση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη, που επικαλύπτει την επιφάνεια του. Το τήγμα του μεταλλικού λιθίου απομακρύνεται από την κυψελίδα και χύνεται σε καλούπια, διατηρούμενα σε θερμοκρασίες ελαφρώς υψηλότερες του σημείου πήξης του, ώστε να είναι ευχερής ο

αποχωρισμός του από τον ήδη στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη. Το στερεό μεταλλικό λίθιο που παράγεται με την παραπάνω διαδικασία ανατήκεται, ώστε να αυξηθεί η καθαρότητα του, αφού οι διάφορες προσμίξεις είτε επιπλέουν στην επιφάνεια του τήγματος είτε καθιζάνουν στον πυθμένα του καλουπιού. Η διαδικασία της επανάτηξης περιορίζει την περιεκτικότητα του λιθίου σε κάλιο σε επίπεδα χαμηλότερα από 100 ppm.

Πολλά κράματα του λιθίου παράγονται απευθείας με ηλεκτρόλυση τήγματος αποτελούμενου από μίγμα LiCl και των κατάλληλων χλωριούχων αλάτων ή με χρησιμοποίηση καθόδων κατασκευασμένων από κατάλληλα υλικά, που αντιδρούν με το αποτιθέμενο μεταλλικό λίθιο, εισάγοντας σ' αυτό τα επιθυμητά χημικά στοιχεία.

#### **3.7.2.4 Ενώσεις του Λιθίου**

Το λίθιο χαρακτηρίζεται από αυξημένη χημική δραστηριότητα, παρέχοντας εύκολα μονοσθενή ιόντα  $\text{Li}^+$ , τα οποία ενώνονται με όλα σχεδόν τα ανόργανα και τα οργανικά ανιόντα, σχηματίζοντας άλατα που συχνά διαφέρουν σημαντικά σε ό,τι αφορά τη διαλυτότητα τους από τις αντίστοιχες ενώσεις των άλλων αλκαλίων.

Οι σημαντικότερες από την άποψη των εφαρμογών τους ενώσεις του λιθίου είναι οι ακόλουθες:

- Το υδρογονούχο λίθιο ή υδρίδιο του λιθίου ( $\text{LiH}$ ) είναι λευκό, κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 0.82, που τήκεται στους  $680^\circ\text{C}$ . Παρασκευάζεται με απευθείας αντίδραση υδρογόνου και λιθίου. Διασπάται από το νερό, παρέχοντας υδρογόνο και  $\text{LiOH}$ . Χρησιμοποιείται ως πηγή υδρογόνου για την πραγματοποίηση αναγωγών.

- Το υδρίδιο λιθίου-αργιλίου ( $\text{LiAlH}_4$ ) είναι άχρωμο κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 0,92, το οποίο διασπάται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $125^\circ\text{C}$  προς  $\text{LiH}$ , μεταλλικό αργίλιο και υδρογόνο. Παρασκευάζεται με επίδραση  $\text{LiH}$  σε χλωριούχο αργίλιο ( $\text{AlCl}_3$ ). Χρησιμοποιείται ως πηγή υδρογόνου για την πραγματοποίηση αναγωγών, σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, οργανικών κυρίως ενώσεων, όπως είναι η αναγωγή των αλδεϊδών, κετονών και εστέρων σε αλκοόλες κτλ., και ως καταλύτης αντιδράσεων πολυμερισμού.

- Το υδροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiOH}$ ) είναι άχρωμο κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 1.46, που τήκεται στους  $462^\circ\text{C}$  και ζέει στους  $924^\circ\text{C}$ . Παρασκευάζεται με επίδραση οξειδίου του ασβεστίου σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο λιπαντικών ελαίων, ως συστατικό του ηλεκτρολύτη αλκαλικών συσσωρευτών (μπαταριών) και ως μέσον απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα.

▪ Οι αλογονούχες ενώσεις του λιθίου φθοριούχο λίθιο (LiF), χλωριούχο λίθιο (LiCl), βρωμιούχο λίθιο (LiBr) και ιωδιούχο λίθιο (LiI). Το LiF είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 2.64, που τήκεται στους 842°C και ζέει στους 1.670°C. Παρασκευάζεται με επίδραση υδροφθορίου σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Είναι η μόνη αλογονούχα ένωση του λιθίου που δεν είναι υγροσκοπική. Χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών και ως συστατικό τεχνητών σμάλτων και γυαλιών. Το LiCl είναι λευκό υγροσκοπικό στερεό, ειδικού βάρους 2.1, που τήκεται στους 614°C και ζέει στους 1.360°C. Παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν κατά τη μεταλλουργική κατεργασία των μεταλλευμάτων του λιθίου. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικού λιθίου και άλλων ενώσεων του λιθίου. Το LiBr είναι λευκό, υγροσκοπικό, κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 3.5, που τήκεται στους 547°C και ζέει στους 1.265°C. Παρασκευάζεται με επίδραση υδροβρωμίου σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Χρησιμοποιείται ως συστατικό αλκαλικών συσσωρευτών, ως ξηραντικό μέσον, καθώς και στη φαρμακευτική ως υπνωτικό και καταπραυντικό του νευρικού συστήματος. Το LiCl και το LiBr σχηματίζουν πυκνά υδατικά διαλύματα (άλμες), τα οποία έχουν την ικανότητα να απορροφούν υγρασία σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Τα διαλύματα αυτά βρίσκουν σημαντική εφαρμογή σε μεγάλα συστήματα κλιματισμού. Το LiI είναι λευκό στερεό, κρυσταλλούμενο με τρία μόρια νερού, ειδικού βάρους 3.5, τήκεται στους 450°C και ζέει στους 1.171°C. Παρασκευάζεται με επίδραση υδροϊωδίου σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Χρησιμοποιείται σε συστήματα κλιματισμού και ως καταλύτης σε οργανικές αντιδράσεις.

▪ Το θειικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ ) είναι άχρωμο κρυσταλλικό στερεό, ευδιάλυτο στο νερό, ειδικού βάρους 2.1 και τήκεται στους 130°C. Παράγεται κατά την επίδραση διαλύματος θειικού οξέος σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , καθώς και κατά την κατεργασία μεταλλευμάτων του λιθίου. Χρησιμοποιείται στην κεραμευτική και τη φαρμακευτική.

Από τα οξειδία του λιθίου, το  $\text{Li}_2\text{O}$ , γνωστό και ως λιθία, είναι λευκό στερεό, ειδικού βάρους 2 και τήκεται στους 1.427°C. Κατέχει έντονο βασικό χαρακτήρα. Χρησιμοποιείται στην υαλουργία και την κεραμευτική και ως μέσον απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα. Το υπεροξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 2.15, το οποίο, όταν θερμαίνεται, διασπάται με απελευθέρωση οξυγόνου. Παρασκευάζεται με επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) σε LiOH. Βρίσκει εφαρμογή ως πηγή υδρογόνου.

- Το νιτρίδιο του λιθίου ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) είναι καστανέρυθρο κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 1.3 και τήκεται στους  $845^\circ\text{C}$ . Χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου και ως αναγωγικό μέσον σε χημικές αντιδράσεις.

- Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του λιθίου, τέλος, βρίσκουν σημαντική εφαρμογή κατά την πραγματοποίηση οργανικών συνθέσεων. Ιδιαίτερης σπουδαιότητας είναι οι ενώσεις με γενικό τύπο  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Li}$  ( $\text{R-Li}$ ), οι οποίες αποτελούν τη μοναδική κατηγορία οργανομεταλλικών ενώσεων του λιθίου στις οποίες το άτομο του λιθίου είναι απευθείας ενωμένο με άτομο άνθρακα. Το βουτυλολίθιο ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή τεχνητών καουτσούκ καθώς και σε αντιδράσεις πολυμερισμού.



### 3.8 Διαδικασία παραγωγής κεραμικών υλικών της μελέτης

#### 3.8.1 Διαμόρφωση του υπό εξέταση υλικού – Οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ )

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διεξαγωγή είναι το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το  $\text{TiO}_2$  της εταιρίας Merck με καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%. Το μοριακό βάρος του είναι  $M= 79,90 \text{ gr/mol}$ . Ήταν ήδη σε μορφή λεπτής κονίας (powder), με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 500nm, οπότε δεν χρειάστηκε επεξεργασία πριν τη χρησιμοποίησή της. Στον Πίνακα 6 που ακολουθεί αναγράφονται στοιχεία του προαναφερθέντος προϊόντος.

<b>Τιτανία (<math>\text{TiO}_2</math>)</b>
Εταιρεία: <b>MERCK</b>
Κωδικός: <b>1.00808.1000</b>
Καθαρότητα: >99,0%
Μέγεθος κόκκων: 200-500nm
Προσμίξεις: Ουσίες διαλυτές σε $\text{H}_2\text{O} \leq 0,5\%$
Ουσίες διαλυτές σε αραιό υδροχλωρικό οξύ $\leq 0,5\%$
$\text{SO}_4^{-2} \leq 0,05\%$
Pb $\leq 0,005\%$
Fe $\leq 0,05$

**Πίνακας 6** Χαρακτηριστικά κονίας  $\text{TiO}_2$

#### 3.8.2 Ανάμειξη με τριοξείδιο του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και με ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

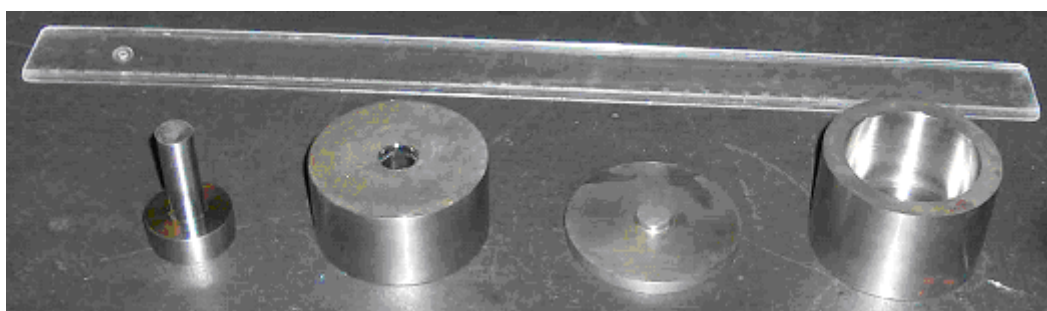
Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των προσμίξεων στην κρυσταλλική δομή του διοξειδίου του τιτανίου, παρασκευάστηκαν πέραν αυτών με καθαρό  $\text{TiO}_2$ , εκ νέου δισκία στα οποία προστέθηκε διοξείδιο του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), αλλά και κάποια στα οποία προστέθηκε ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Κατά την ανάμειξη, η μάζα του  $\text{TiO}_2$  διατηρήθηκε κατά το δυνατόν σταθερή, ενώ αυτή του υλικού πρόσμιξης κατηγοριοποιήθηκε δημιουργώντας περιεκτικότητες επί της νέας μάζας του  $\text{TiO}_2$ . Τα υλικά πρόσμιξης βρισκόταν σε μορφή λεπτής κονίας (powder). Χρησιμοποιήθηκε κονία με μεγάλο μέγεθος κόκκων (χονδρόκοκκη).

### 3.8.3 Μορφοποίηση του υλικού - Κατασκευή δισκίων

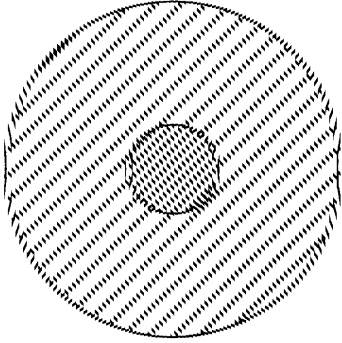
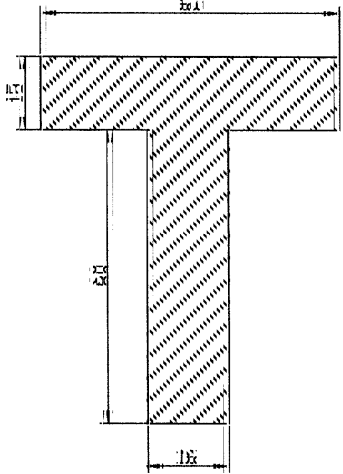
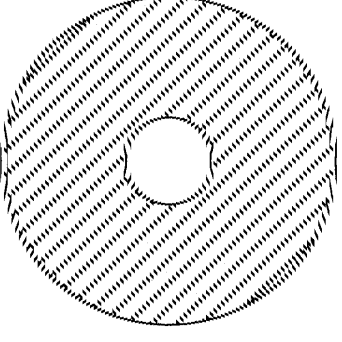
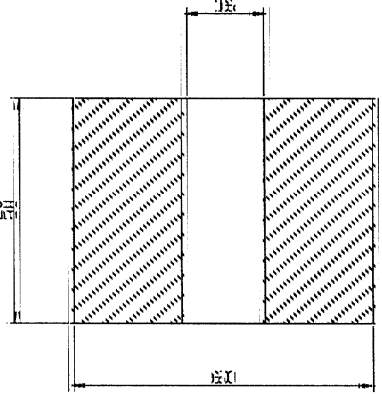
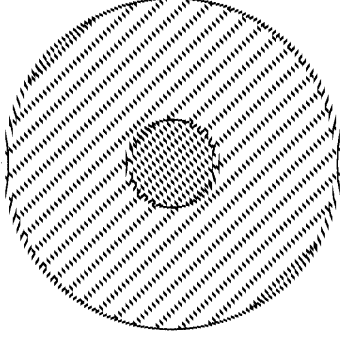
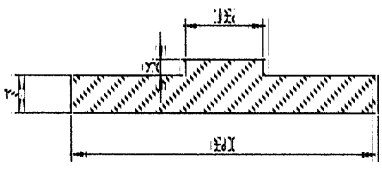
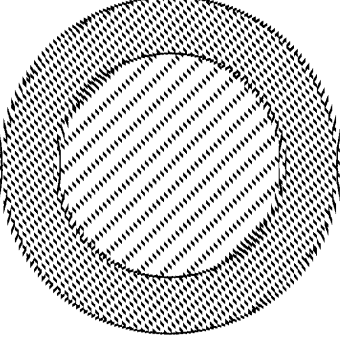
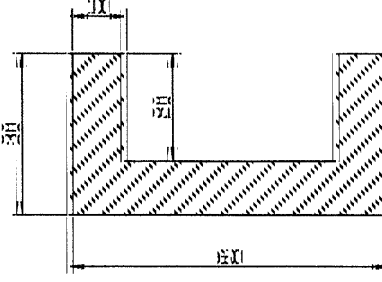
Με τη βοήθεια της υδραυλικής πρέσας (σχήμα 3.21) και της ανοξείδωτης μήτρας (καλούπι - Σχήματα 3.22 και 3.23) συμπιέστηκαν μικρές ποσότητες (0,7gr) από το κάθε είδος κονιάς, ώστε να μορφοποιηθούν σε δισκία διαμέτρου 16mm. Η πίεση που ασκήθηκε μέσω της πρέσας ήταν διαφορετική ανάλογα με το είδος της κονιάς.



Σχήμα 3.21 Υδραυλική πρέσα ελαίου



Σχήμα 3.22 Καλούπι από ανοξείδωτο χάλυβα. Από αριστερά προς τα δεξιά: έμβολο (διάμετρος 16mm), μήτρα, βάση και βοηθητικό στοιχείο αποδέσμευσης δείγματος.

Τμήμα καλουπιού	Κάτοψη	Πλάγια όψη
Έμβολο		
Μήτρα		
Βάση		
Βοηθητικό στοιχείο για την αποδέσμευση		

Σχήμα 3.23 Μηχανολογικό σχέδιο των τμημάτων του καλουπιού

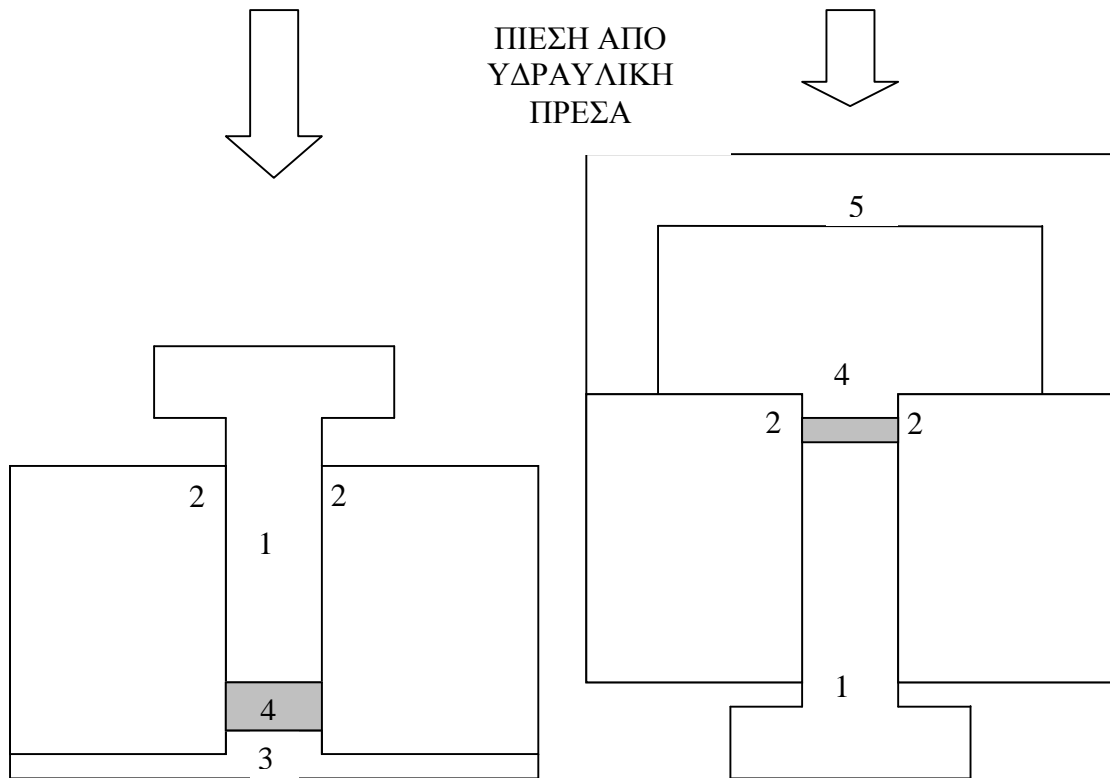
Στην πράξη όμως, αυτή η πίεση εκφράζεται ως δύναμη στο έμβολο της πρέσας ( $F = P_{oil} \cdot A_p$ , όπου  $P_{oil}$  η πίεση του λαδιού και  $A_p$  το εμβαδό του εμβόλου), το οποίο πιέζει το έμβολο του καλουπιού. Τελικά η ασκούμενη δύναμη μεταφέρεται στη κονία ( $F = P_x \cdot A_x$ , όπου  $P_x$  η πίεση στην κονία και  $A_x$  το εμβαδό της επιφάνειας του δισκίου). Επειδή το εμβαδόν του εμβόλου της πρέσας είναι μεγαλύτερο από το εμβαδόν του καλουπιού (διάμετρος  $D_p=35\text{mm}$  έναντι  $D_x=16\text{mm}$ ), η πίεση που μεταφέρεται στη κονία είναι αυξημένη κατά το λόγο των εμβαδών, δηλαδή κατά το τετράγωνο του λόγου των διαμέτρων. Επομένως στην περίπτωση μας η πίεση στο καλούπι προκύπτει σχεδόν πενταπλάσια από την πίεση του ελαίου. Συγκεκριμένα ισχύει:

$$P_x = P_{oil} \cdot \left(\frac{D_p}{D_x}\right)^2 = P_{oil} \cdot \left(\frac{35}{16}\right)^2 = 4.785 \cdot P_{oil}$$

Η διαδικασία κατασκευής του δισκίου έχει ως εξής: η επιθυμητή ποσότητα κονίας ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας και εισάγεται στο καλούπι, το οποίο τοποθετείται στο έμβολο της πρέσας (Σχήμα 3.24α) και υποβάλλεται σε μηχανική πίεση για είκοσι (20) λεπτά της ώρας (min). Κατόπιν, αλλάζοντας την τοπολογία στο καλούπι (Σχήμα 3.24β) το εισάγουμε ξανά στη πρέσα προκειμένου το δισκίο να αποδεσμευτεί ομαλά. Κατά το δεύτερο στάδιο η πίεση του ελαίου παραμένει μηδενική γιατί απλά ωθούμε το δισκίο εκτός της μήτρας.

Η συχνή χρήση του καλουπιού και τα διαφορετικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι πιθανό να προκαλέσουν φθορές στα σημεία που το προς μορφοποίηση υλικό έρχεται σε επαφή με αυτό κατά τη διάρκεια της συμπίεσης (βάση, έμβολο και σε μικρότερο βαθμό η μήτρα). Η χρήση κάποιου λιπαντικού θα προκαλούσε μόλυνση του υλικού οπότε επιλέχθηκε σαν λύση η λείανση των επιφανειών όποτε κρινόταν απαραίτητη. Τέλος, κάθε φορά που το καλούπι επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί καθαριζόταν με βιομηχανική ακετόνη ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα από το προηγούμενο δισκίο ή μολυσματικοί παράγοντες που μπορεί να είχαν επικαθίσει στις επιφάνειες του.

ΠΙΕΣΗ ΑΠΟ  
ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ  
ΠΡΕΣΑ



(α)



(β)

**Σχήμα 3.24** Οι δύο τρόποι τοποθέτησης του καλουπιού στην πρέσα, (α) για τη συμπίεση της κονιάς και (β) την εξαγωγή του παραγόμενου δισκίου. Υπόμνημα: (1) Έμβολο, (2) Μήτρα, (3) Βάση, (4) Κονία, (5) Βοηθητικό στοιχείο αποδέσμευσης δείγματος.

### 3.8.4 Θερμική κατεργασία των δισκίων

Τα δισκία που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο που προαναφέρθηκε εισήχθησαν στον φούρνο και θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες από 700 έως και 1000°C. Σε αυτή τη ζώνη αναμενόταν να συντελεστεί το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης (sintering). Σε συνδυασμό με το ποσοστό πρόσμιξης των δισκίων  $\text{TiO}_2$  με  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , αλλά και  $\text{TiO}_2$  με  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  η θερμοκρασία ψησίματος αποτελεί βασικό παράγοντα για τη μεταβολή της κρυσταλλικής δομής του δισκίου από ανατάση σε ρουτίλιο. Η τελική θερμοκρασία ψησίματος επιτυγχάνονταν κάθε φορά με τον ίδιο ρυθμό ανόδου και ο χρόνος παραμονής σε αυτή ήταν κοινός και ίσος με τρεις (3) ώρες για όλα τα δισκία. Ο ρυθμός ανόδου ήταν εύκολο να καθοριστεί επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας στο φούρνο γίνεται γραμμικά. Έτσι ορίζοντας το χρόνο ανόδου και γνωρίζοντας την αρχική θερμοκρασία ορίζεται και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός ανόδου επιλέχθηκε να είναι 280 °C/h, μεταβάλλοντας την μετάβαση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $\approx 22^\circ\text{C}$ ) στην επιθυμητή θερμοκρασία.

### 3.8.5 Όργανα παρασκευής και χαρακτηρισμού των κεραμικών υλικών

#### 3.8.5.1 Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170 (MB1)

Ο φούρνος αυτός (Σχήμα 3.26) χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική κατεργασία των δισκίων μας [34],[35]. Μέσω του ελεγκτή (controller) ο χρήστης μπορεί να ορίσει την μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, τον χρόνο ανόδου, τον χρόνο παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία και την χρονοκαθυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας.

Επειδή η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά, ορίζοντας τον χρόνο ανόδου ορίζεται και ο ρυθμός ανόδου. Η πτώση της θερμοκρασίας γίνεται με φυσική απαγωγή και έχει προσεγγιστικά εκθετική μορφή.

Τα δισκία εισάγονται στον φούρνο μέσα σε σκαφίδια κατασκευασμένα από αλούμινα ώστε να αντέχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 3.25). Η χρήση τους είναι απαραίτητη ώστε τα δισκία να μεταφέρονται εντός και εκτός της συσκευής θέρμανσης με ακρίβεια, ευκολία και με μειωμένες πιθανότητες ατυχήματος.



Σχήμα 3.25 Δισκία τοποθετημένα μέσα σε σκαφίδιο.



**Σχήμα 3.26** Φούρνος της Nabertherm

### **3.8.5.2 Σύστημα Κενού**

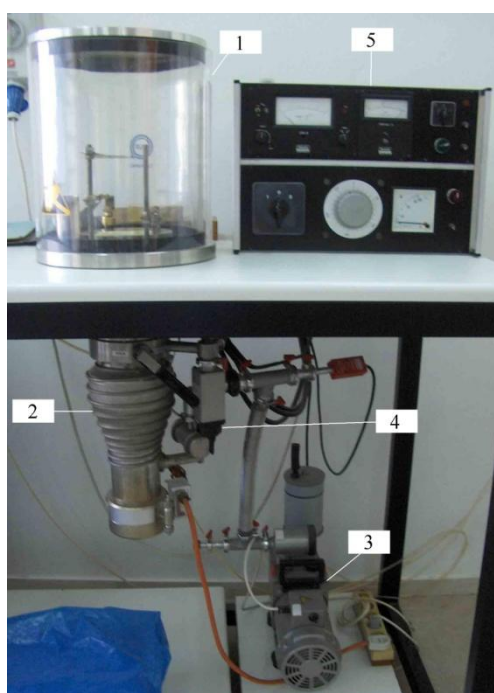
Προκειμένου να μειωθεί η επίδραση της υγρασίας κατά την παραγωγή των δισκίων καθώς και κατά το στάδιο των μετρήσεων, εισάγαμε αρχικά την κονία σε περιβάλλον κενού. Έτσι επετεύχθη σημαντική αφύγρανση και απαέρωση.

Το σύστημα κενού αποτελείται από δύο αντλίες, που συνδέονται σε ένα θάλαμο. Μεταξύ τους υπάρχουν σωληνώσεις και βαλβίδες. Δύο αισθητήρες μέτρησης πίεσης (gauges) συνδέονται σε διαφορετικά σημεία του συστήματος. Οι συνθήκες χαμηλής πίεσης δημιουργούνται με τη βοήθεια της διβάθμιας περιστροφικής αντλίας με έλαιο. Η αντλία αυτή διαθέτει ένα κυλινδρικό στροφέα σε έκκεντρη περιστροφή, ο οποίος σαρώνει τα αέρια μέσα από το κυλινδρικό δοχείο (στάτη) που τον περιέχει. Ο αέρας εμποδίζεται να περάσει από το χώρο υψηλής πίεσης στο χώρο κενού από ένα σύστημα δύο πτερυγίων (vanes) που βρίσκονται στα απέναντι άκρα του στροφέα. Ολόκληρος ο μηχανισμός είναι βυθισμένος σε έλαιο, το οποίο λιπαίνει τα κινούμενα μέρη και λειτουργεί ως σφραγιστικό μέσο. Αυτός ο τύπος αντλίας είναι ο πλέον διαδεδομένος σήμερα για δημιουργία κενού σε πιέσεις που φτάνουν τα  $10^{-2}$  έως  $10^{-3}$  mbar.

Για χαμηλότερες πιέσεις, που χαρακτηρίζονται ως Υψηλό Κενό (High Vacuum), ο αέρας δεν ανταποκρίνεται επαρκώς στην προσπάθεια συμπίεσης και ώθησης του από έμβολα και στροφεείς. Σε τόσο χαμηλές πιέσεις τα μόρια των αερίων λειτουργούν μάλλον ως ανεξάρτητα σωματίδια που περιφέρονται στο εσωτερικό της αντλίας παρά ως ένα συνεχές ρευστό. Ο πλέον διαδεδομένος τύπος αντλίας υψηλού κενού είναι η αντλία διάχυσης, που εφευρέθηκε το 1913. Η αντλία αυτή χρησιμοποιεί μια ροή ατμών (jet vapor), παραγόμενων από βρασμό υδρογονανθράκων ή

συνθετικών ελαίων, που μεταφέροντας ορμή στα τυχαίως κινούμενα μόρια τα ωθεί προς το χώρο υψηλής πίεσης της αντλίας. Δεδομένου ότι οι αντλίες αυτές λειτουργούν μόνο σε χαμηλές πιέσεις, η έξοδος τους πρέπει πάντοτε να συνδέεται με την είσοδο μιας μηχανικής αντλίας υποστήριξης, συνήθως περιστροφικής.

Με τον τρόπο αυτό λειτουργεί το σύστημα υψηλού κενού του εργαστηρίου. Υπάρχει όμως η δυνατότητα να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας μόνο την περιστροφική αντλία μέσω ενός διακόπτη μεταγωγής, που παρακάμπτει την αντλία διάχυσης. Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε και στο δικό μας πείραμα, καθώς δεν υπήρχε η απαίτηση εξασφάλισης συνθηκών υψηλού κενού για την προστασία των δισκίων.



**Σχήμα 3.27** Το σύστημα δημιουργίας κενού, όπου: 1. ο θάλαμος κενού, 2. η αντλία διάχυσης, 3. η περιστροφική αντλία, 4. ο διακόπτης μεταγωγής, 5. το σύστημα ελέγχου και τροφοδοσίας.

### **3.8.5.3 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)**

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαδεδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Βασίζεται στην ακτινοβολήση του υλικού με ακτίνες X υπό συγκεκριμένη γωνία και στην μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού μας, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διάφορες γωνίες περίθλασης. Ο προσδιορισμός της



χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με την σύγκριση των κορυφών που προέκυψαν με γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων. Στην περίπτωση ανίχνευσης περισσότερων χημικών ενώσεων, ισχυρότερες είναι οι κορυφές των ενώσεων με την μεγαλύτερη αναλογία.

Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου. Ο έλεγχος του οργάνου και η καταγραφή των τιμών γίνεται μέσω υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού DiffracPlus. Το ίδιο λογισμικό περιλαμβάνει και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.



**Σχήμα 3.28** Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)

**Μέθοδος Spurr-Myers:** Στα πλαίσια προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής του διοξειδίου του τιτανίου και των προσμίξεων αυτού εφαρμόστηκε η μέθοδος Spurr-Myers [36]. Με την μέθοδο αυτή πραγματοποιήθηκε ακριβής διαχωρισμός ανάμεσα στον πολυμορφισμό ανατάση και ρουτιλίου σε μορφή ποσοστού επί του συνόλου της κρυσταλλικής δομής του υλικού που εξετάστηκε στο XRD. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, οι κύριες κορυφές του ανατάση και του ρουτιλίου βρίσκονται στις θέσεις  $2\theta$  στις  $25.3^\circ$  και στις  $27.45^\circ$  αντίστοιχα, και προέρχονται από τα κρυσταλλογραφικά τους επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα, από τα ύψη των δύο κορυφών  $I_A$  και  $I_R$  μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση η αναλογία ανατάση και ρουτιλίου στο μείγμα,

εκφρασμένη στα ποσοστά του ανατάσηση ( $W_A$ ) και του ρουτιλίου ( $W_R$ ), επιλύοντας τις εξισώσεις:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \cdot 100\% \quad \text{και} \quad W_R = \frac{1}{1 + 0.8 \frac{I_A}{I_R}} \cdot 100\%$$

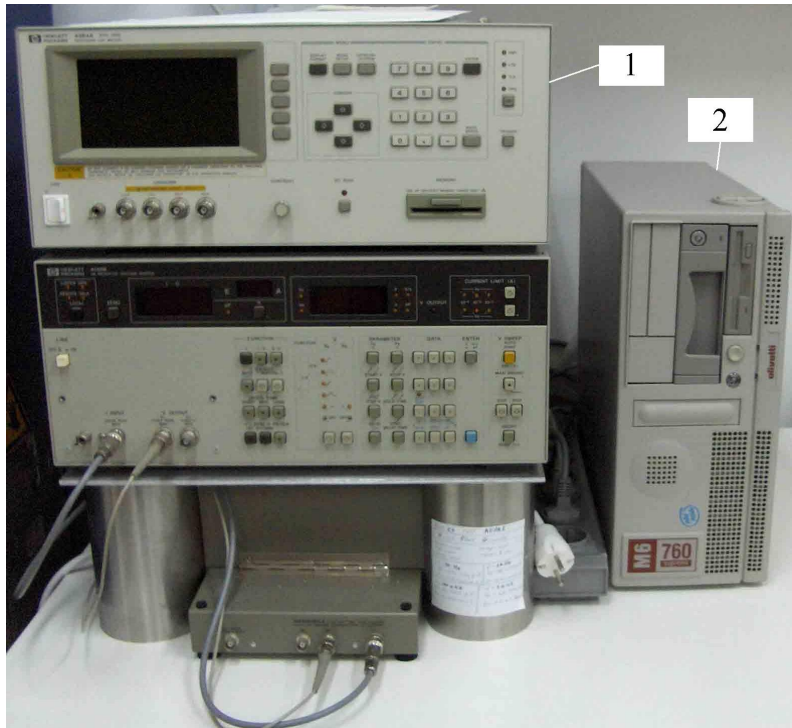
Από τις εξισώσεις αυτές προκύπτουν τα ποσοτικά δεδομένα της μετατροπής του ανατάση των δισκίων σε ρουτίλιο, που φαίνονται ενδεικτικά στον Πίνακα 7.

#### **3.8.5.4 HP 4284A Precision LCR Meter (γέφυρα μέτρησης LCR)**

Χρησιμοποιήσαμε τη γέφυρα μέτρησης LCR για να μετρήσουμε τη χωρητικότητα και την αγωγιμότητα τόσο του δείγματος, όσο και του αέρα. Το όργανο HP 4284A αποτελεί μία γενικής χρήσης γέφυρα μέτρησης LCR και είναι κατάλληλο για τον έλεγχο των εισερχόμενων εξαρτημάτων σε μια γραμμή παραγωγής, τον έλεγχο ποιότητας παραγωγής και εργαστηριακή - ερευνητική χρήση. Το HP 4284A χρησιμοποιείται για να μετρήσει τις παραμέτρους του ισοδύναμου LCR κυκλώματος υλικών και διατάξεων ημιαγωγών σε ένα ευρύ φάσμα μεταβλητών συχνοτήτων, από 20Hz έως 1MHz, με πειραματικά σήματα από 5mV ως 40V  $V_{rms}$ [37].

Το HP 4284A παρέχει μετρήσεις χωρητικότητας και συντελεστή απωλειών ( $C_p$ -D) με βασική ακρίβεια 0.05% στη χωρητικότητα και 0.0005% στο συντελεστή απωλειών και ανάλυση 6 δεκαδικών ψηφίων σε όλες τις συχνότητες δοκιμής (η ανάλυση του συντελεστή απωλειών είναι 0.000001).

Με τη χρήση της κάρτας επικοινωνίας HP-IB η γέφυρα συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με κατάλληλο λογισμικό βασισμένο στη γλώσσα προγραμματισμού C δημιουργείται ένα ολοκληρωμένο σύστημα που μπορεί να χαρακτηρίζει πλήρως νέα υλικά με χειρισμό αποκλειστικά από υπολογιστή.



**Σχήμα 3.29** Η γέφυρα LCR (1) και ο ΗΥ (2) για τον έλεγχο της.

### **3.8.5.5 HP 16451B Dielectric Test Fixture (Κελί μετρήσεων)**

Στο κελί μετρήσεων τοποθετούσαμε το προς μελέτη δισκίο, μετρώντας το πάχος του με τη βοήθεια του βερνιέρου. Το HP 16451B είναι μια δοκιμαστική διάταξη για τη μέτρηση διηλεκτρικών υλικών που συνδέεται με τη γέφυρα LCR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συχνότητες μέχρι 15MHz [38]. Βασικά του στοιχεία είναι δύο μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) που σχηματίζουν έναν πυκνωτή. Συνοδεύεται από τετραπολικά καλώδια που αντισταθμίζουν τις θερμοκρασιακές μεταβολές στα άκρα τους για θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 55°C. Συγκεκριμένα το κελί είναι εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό ομοαξονικό καλώδιο, ηλεκτρόδια προστασίας (guard electrodes) και ένα μικρόμετρο που μετρά την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων με ακρίβεια εκατοστού του χιλιοστού. Το καλώδιο συνδέεται απευθείας στον τετραπολικό ακροδέκτη της γέφυρας LCR.

Το κάτω ηλεκτρόδιο (unguarded electrode) είναι γειωμένο, ενώ στο πάνω ηλεκτρόδιο (guarded electrode) υπάρχει ένας εξωτερικός δακτύλιος που επίσης γειώνεται (guard electrode). Αυτό αποσκοπεί στην επίτευξη σταθερότητας του ηλεκτρικού πεδίου ανάμεσα στις πλάκες. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μεγαλύτερα από τα δισκία. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη και η αναγωγή του εμβαδού τους σε αυτό των δισκίων κατά την επεξεργασία των μετρήσεων.

### 3.8.5.6 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) είναι ένας τύπος μικροσκοπίου που φωτογραφίζει την επιφάνεια των δειγμάτων σαρώνοντας την με μια υψηλής ενέργειας δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα και κάνουν το δείγμα να παράγει σήματα τα οποία περιέχουν πληροφορίες σχετικά με την μορφολογία της επιφάνειας, την σύσταση αλλά και άλλες ιδιότητες του δείγματος, όπως είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα FEI Quanta 200 το οποίο επιτρέπει άμεση παρατήρηση της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων καθώς και αποκαλύπτει την επιρροή της θερμικής επεξεργασίας στο μέγεθος των κόκκων του υλικού, αλλά και στην μικροκρυσταλλική δομή του. Για τα υπό εξέταση δοκίμια οι συνθήκες χειρισμού ήταν 20 kV (ή 15 kV, ανάλογα από την ποιότητα της εικόνας) και 90  $\mu$ A, σε κενό της τάξης των 0.6 Torr.



Σχήμα 3.30 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

### 3.8.6 Διαδικασία των διηλεκτρικών μετρήσεων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δισκία τοποθετήθηκαν στο κελί μετρήσεων ώστε να υπολογιστεί η διηλεκτρική σταθερά του εκάστοτε υλικού το οποίο είχε υποστεί την εκάστοτε θερμική επεξεργασία. Επειδή η διάμετρος των πλακών – ηλεκτροδίων του κελιού (38mm) είναι μεγαλύτερη από αυτή των δισκίων (περίπου 16mm) πρέπει να γίνει αναγωγή των εμβαδών τους.

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά δίνεται από τον τύπο  $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$ , όπου  $\epsilon_r' = \kappa' = C/C_0$  και  $\epsilon_r'' = \kappa'' = G/\omega C_0$ . Αυτό ισχύει μόνον αν το μετρούμενο υλικό καλύπτει ολόκληρη την περιοχή μεταξύ των

πλακών. Στη δική μας περίπτωση όμως το εμβαδόν  $S_x$  του μετρούμενου δισκίου είναι μικρότερο από το εμβαδόν  $S_{ολ}$  των πλακών, οπότε μια περιοχή του χώρου μεταξύ των πλακών καταλαμβάνεται από αέρα. Επομένως η χωρητικότητα που μετρούμε ισοδυναμεί με δύο παράλληλες χωρητικότητες, μία με εμβαδόν  $S_x$  που καλύπτει το δισκίο (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς  $k'$ ) και μία με εμβαδόν  $S_A=S_{ολ}-S_x$  που περιέχει αέρα (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon = 1$ ). Οι χωρητικότητες αυτές δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$C_x = k' \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S_x}{d} \text{ και } C_A = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A}{d}$$

Τότε η συνολική μετρούμενη χωρητικότητα, λόγω παράλληλης σύνδεσης, θα είναι το άθροισμά τους:

$$C_m = C_A + C_x = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A + k' \cdot S_x}{d},$$

ενώ η χωρητικότητα του κενού είναι:

$$C_{om} = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A + S_x}{d} = \epsilon_0 \frac{S_{ολ}}{d}.$$

Άρα η υπολογιζόμενη από το σύστημα κελί - γέφυρα LCR σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι:

$$k'_m = \frac{C_m}{C_{om}} = \frac{S_A + k' \cdot S_x}{S_A + S_x} \Leftrightarrow k' = k'_m + (k'_m - 1) \cdot \frac{S_A}{S_x} \quad (1)$$

που μας δίνει την τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού μας.

Με ανάλογο τρόπο, στον τύπο υπολογισμού του φανταστικού μέρους θεωρείται ότι η αγωγιμότητα  $G$  και η χωρητικότητα κενού  $C_0$  αναφέρονται στο ίδιο εμβαδόν, πράγμα που δε συμβαίνει στην περίπτωσή μας. Για να ισχύει ο τύπος θα πρέπει αντί της μετρούμενης αγωγιμότητας  $G_m$  ( $G_m=G_A+G_x=G_x$ ) να χρησιμοποιήσουμε την ισοδύναμη χωρητικότητα  $G_{eq}$  που θα είχε το δισκίο αν καταλάμβανε όλη την επιφάνεια μεταξύ των πλακών. Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα είναι ανάλογη του εμβαδού ( $G=\sigma S/d$ ), ο λόγος των αγωγιμοτήτων ισούται με το λόγο των εμβαδών και ισχύει:

$$G_{eq} = G_m \cdot \frac{S_A + S_x}{S_x}$$

και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς δίνεται από τη σχέση

$$k'' = \frac{G_{eq}}{\omega \cdot C_{om}} \Rightarrow k'' = \frac{G_m \cdot \frac{S_A + S_x}{S_x}}{\omega \cdot C_{om}} \quad (2)$$

Επομένως, η εφαιπτομένη απωλειών είναι:

$$\tan \delta = \frac{k''}{k'} \Leftrightarrow \tan \delta = \frac{\frac{G_m \cdot \frac{S_A + S_x}{S_x}}{\omega \cdot C_{om}}}{k''_m + (k'_m - 1) \cdot \frac{S_A}{S_x}} \quad (3), \text{ όπου } k'_m = \frac{C_m}{C_{om}} \quad (4).$$

Οι μετρήσεις έγιναν χωρίς έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η θερμοκρασία ήταν μεταξύ 18°C και 22°C και η υγρασία μεταξύ 30% και 40%, δηλαδή σε συνθήκες δωματίου.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ως εξής: τοποθετούσαμε το δισκίο στο κελί και μετρούσαμε το πάχος του με τη βοήθεια του βερνιέρου που αυτό διαθέτει. Με χρήση της γέφυρας LCR και του ηλεκτρονικού υπολογιστή που είναι κατάλληλα συνδεδεμένος μαζί της παίρναμε μετρήσεις για τα μεγέθη  $C_p$  ( $C_m$ ) και  $G$  ( $G_m$ ) του υλικού σε όλο το φάσμα των διαθέσιμων συχνοτήτων (20Hz – 1MHz).

Οι παράμετροι που ορίζονταν για τις μετρήσεις ήταν:

1. Κλίμακα συχνοτήτων: Λογαριθμική
2. Μετρούμενα μεγέθη:  $C_p - G$  (χωρητικότητα - αγωγιμότητα σε παράλληλη σύνδεση)
3. Ζώνη συχνοτήτων:  $f_{start}=20 \text{ Hz}$   $f_{stop}=1 \text{ MHz}$
4. Χρόνος μεταξύ των μετρήσεων ( $t_{bm}$ ): 1s
5. Πλάτος τάσης: 2000mV=2V
6. Integration factor: long (εσωτερική ρύθμιση του οργάνου)
7. Σε κάθε συχνότητα το αποτέλεσμα ήταν ο μέσος όρος 8 μετρήσεων.

Όταν ολοκληρωνόταν αυτή η σειρά μετρήσεων, αφαιρούσαμε το δισκίο από το κελί, ρυθμίζαμε με τη βοήθεια του βερνιέρου την απόσταση μεταξύ των πλακών να είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που είχαν όταν υπήρχε το δισκίο, και μετρούσαμε την χωρητικότητα του αέρα ( $C_{om}$ ). Τέλος αποθηκεύαμε τις μετρήσεις σε ένα αρχείο και μετρούσαμε την διάμετρο του δισκίου η οποία ήταν πιθανό να είναι διαφορετική των 16mm λόγω φαινομένων που έλαβαν χώρα κατά τη θέρμανση του. Αυτό που απέμενε

για να υπολογιστούν η μιγαδική σχετική διηλεκτρική σταθερά ( $\epsilon_r = k^*$ ), και η εφαπτομένη απωλειών ( $\tan\delta$ ) για κάθε συχνότητα ήταν η αναγωγή των εμβαδών μέσω των τύπων (1), (2) και (3).

### 3.8.7 Θερμική επεξεργασία δειγμάτων. Μετρήσεις & Αποτελέσματα

#### 3.8.7.1 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στην κρυσταλλική δομή του $\text{TiO}_2$

Το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζει τρεις πολυμορφισμούς: τον ανατάση, το ρουτίλιο και το βρουκίτη. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η κρυσταλλική δομή του  $\text{TiO}_2$  μετατρέπεται σταδιακά από ανατάση σε ρουτίλιο [39]-[41]. Με σκοπό την λεπτομερή μελέτη της προαναφερθείσας μεταβολής και για να προσδιοριστεί κατά προσέγγιση η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων X (X-ray diffraction - XRD) σε τρεις κατηγορίες δισκίων. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από δισκία που είχαν παρασκευαστεί αποκλειστικά από  $\text{TiO}_2$ , η δεύτερη από δισκία παρασκευασμένα από  $\text{TiO}_2$  με πρόσμιξη τριοξειδίου του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) σε αναλογίες 0.79%, 1.58% και 3.96% και η τρίτη από δισκία παρασκευασμένα από  $\text{TiO}_2$  με πρόσμιξη ανθρακικού λιθίου ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) σε αναλογίες 1.08%, 2.16% και 5.38%. Παράλληλα, με τη μέθοδο Spurr and Myers παρουσιάζεται στα σχήματα η εκάστοτε αναλογία ανατάση και ρουτίλιου μέσω του μεγέθους  $w_A$  που αναφέρεται στο ποσοστό του γραμμομορίου (mol) που εξακολουθεί να υφίσταται σε πολυμορφισμό ανατάση. Οι κορυφές σε γωνίες  $2\theta$  που συμβολίζονται με A αντιστοιχούν στον ανατάση και αυτές που συμβολίζονται με R στο ρουτίλιο. Στο εξής, σε κάθε σχήμα, οποιοδήποτε ποσοστό πρόσμιξης θα αναφέρεται με ποσοστό κατά mol, όπως συμβαίνει και με το ποσοστό  $w_A$ . Τα ποσοτικά δεδομένα της μετατροπής του ανατάση σε ρουτίλιο, των υπό εξέταση δισκίων φαίνονται στον Πίνακα 7. Στον πίνακα αυτό συγκρίνονται κατά πόσο τα υλικά πρόσμιξης του  $\text{Li}_2\text{O}$  και του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  επηρεάζουν στην επιτάχυνση της μετατροπής της A φάσης σε R. Οι προσμίξεις αυτές, όπως φαίνεται δρουν εξίσου ως επιταχυντές της μετατροπής, αλλά κάτω από διαφορετικό μηχανισμό η καθεμία.

Υλικό	Θερμοκρασία ψησίματος	Ανατάσης	Ρουτίλιο
Καθαρό TiO <sub>2</sub>	800°C	>98 %	<2 %
	900°C	>98 %	<2 %
	925°C	98 %	2 %
	950°C	79.4 %	20.5 %
	975°C	62.3 %	37.5 %
	1000°C	<2 %	>98 %
98.92% mol TiO <sub>2</sub> : 1.08% mol Li <sub>2</sub> O	600°C	>98 %	<2 %
	700°C	94.3 %	5.7 %
	800°C	<2 %	>98 %
	850°C	<2 %	>98 %
94.62% mol TiO <sub>2</sub> : 5.38% mol Li <sub>2</sub> O	800°C	<2 %	>98 %
	850°C	2.5 %	97.5 %
	950°C	<2 %	>98 %
98.42% mol TiO <sub>2</sub> : 1.58% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C	>98 %	<2 %
	925°C	97.7 %	2.3 %
	950°C	93.1 %	6.8 %
	975°C	26.9 %	73 %
	1000°C	<2 %	>98 %
96.04% mol TiO <sub>2</sub> : 3.96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C	>98 %	<2 %
	925°C	96.8 %	3.2 %
	950°C	73.2 %	26.7 %
	975°C	21.5 %	78.4 %
	1000°C	<2 %	>98 %

**Πίνακας 7.** Το ποσοστό  $W_A$  και  $W_R$  του ανατάσης και του ρουτίλιου αντίστοιχα, στα δισκία καθαρού TiO<sub>2</sub> και μειγμάτων TiO<sub>2</sub> με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> με Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε διάφορες περιεκτικότητες μετά από θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες των 700,800,850,900, 925, 950, 975 και 1000°C.

### 3.8.7.2 Αποτελέσματα: Καθαρό TiO<sub>2</sub>

#### 3.8.7.2.1 Χαρακτηρισμός XRD

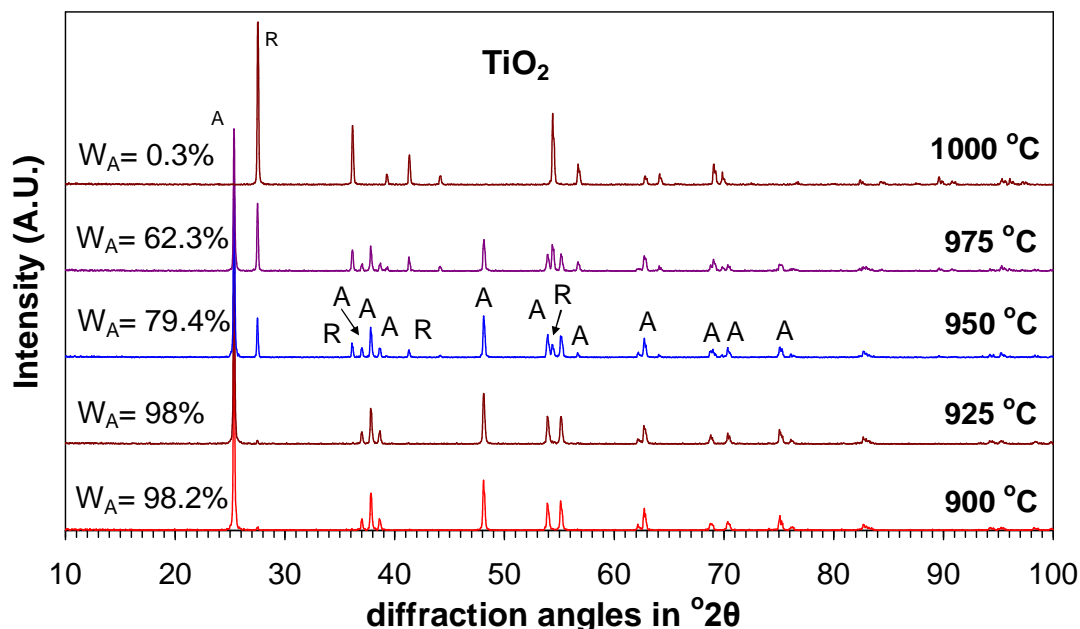
Κατά την κατασκευή των νανο-συνθετικών υλικών τα συγχωνευμένα νανο-σωματίδια πρέπει να είναι ελεύθερα από οποιεσδήποτε επιφανειακές ακαθαρσίες (δηλαδή υγρασία ή άλλες απορροφούμενες αέριες προσμίξεις). Αυτό πρακτικά μπορεί να επιτευχθεί κατά το στάδιο της αφύγρανσης του νανο-πληρωτικού μέσου. Για τα εξεταζόμενα πεπιεσμένα δισκία νανο-πούδρας πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι αφύγρανσης:

- (i) Ψήσιμο σε διάφορες θερμοκρασίες
- (ii) Τεχνική ξήρανσης σε περιβάλλον υψηλού κενού ( $10^{-6}$  mbar).

Για τα δισκία καθαρού TiO<sub>2</sub> τα αποτελέσματα του XRD που παρατίθενται στο Σχήμα 3.31 δείχνουν την προοδευτική μετατροπή του ανατάσης σε ρουτίλιο (A-R) με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μετά τους 925°C θέρμανσης ξεκινά η μετατροπή σε ρουτίλιο, στην άλλη δηλαδή αλλοτροπική κρυσταλλική του δομή. Σημειώνεται ότι η



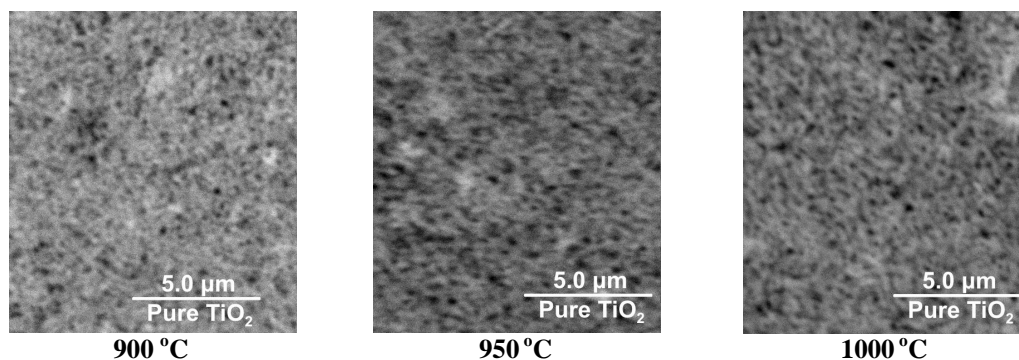
χαρακτηριστική κορυφή του ρουτιλίου που εμφανίζεται σε γωνία  $2\theta = 27.5^\circ$  γίνεται πιο έντονη στους  $950^\circ\text{C}$ , ενώ στην θερμοκρασία των  $1000^\circ\text{C}$  είναι η δομή του ρουτιλίου αυτή που υπερισχύει.



**Σχήμα 3.31** Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για τα δισκία με TiO<sub>2</sub> που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες από  $900^\circ\text{C}$  έως  $1000^\circ\text{C}$

### 3.8.7.2.2 Απεικόνιση με SEM

Καθώς η θερμοκρασία κατά τη διαδικασία επεξεργασίας αυξάνεται, το μέγεθος του κρυσταλλικού κόκκου μεγαλώνει. Η αρχική διάμετρος του κόκκου έχει βρεθεί μετά από μέτρηση σε μικροσκόπιο ότι είναι της τάξης των 200 nm. Η θερμική επεξεργασία στους  $950^\circ\text{C}$  μεγάλωσε την τυπική διάμετρο των κόκκων του ανατάση στα 500 nm. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.32 η θερμική επεξεργασία όταν ξεκινά η μετατροπή ( $925^\circ\text{C}$ ) από ανατάση σε ρουτίλιο δημιουργεί διαμήκεις και ακανόνιστες κρυσταλλικές δομές. Το μέγεθος των κόκκων μετά από θερμική επεξεργασία στους  $1050^\circ\text{C}$  είναι της τάξης των 1000 nm και αυξάνει στα 5 μm για θερμοκρασία  $1150^\circ\text{C}$ . Τελικά μικροκρύσταλλοι ρουτιλίου οι οποίοι έχουν σχεδόν στρογγυλό σχήμα δημιουργούνται για θερμική επεξεργασία πάνω από  $1180^\circ\text{C}$  κι έχουν διάμετρο της τάξης των 2 μm.

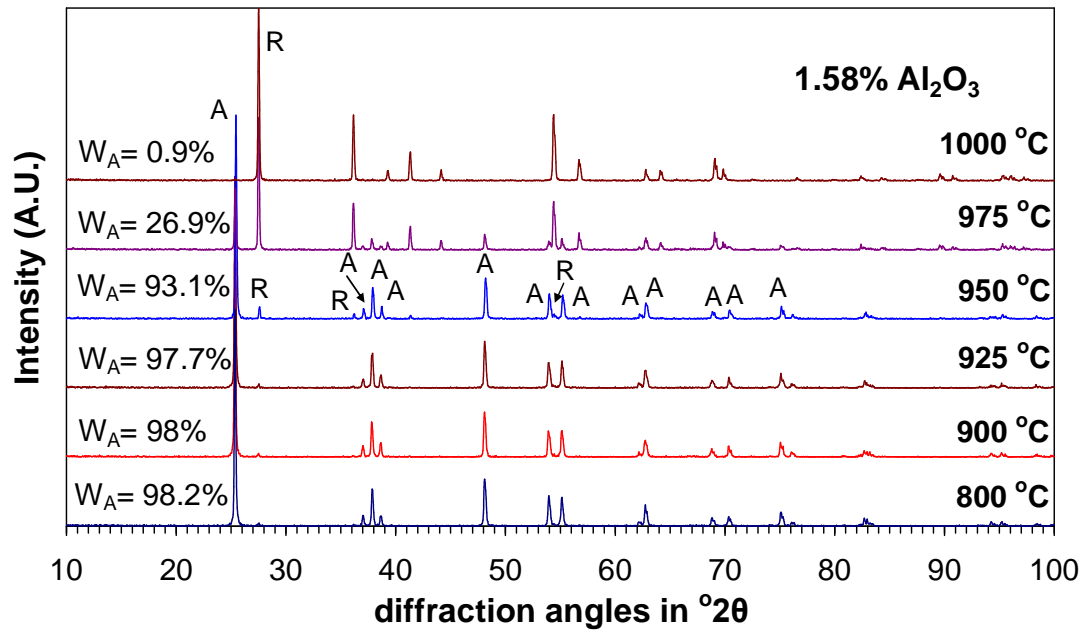


Σχήμα 3.32 SEM απεικονίσεις για δισκία καθαρού  $\text{TiO}_2$

### 3.8.7.3 Αποτελέσματα: Μείγμα $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

#### 3.8.7.3.1 Χαρακτηρισμός XRD

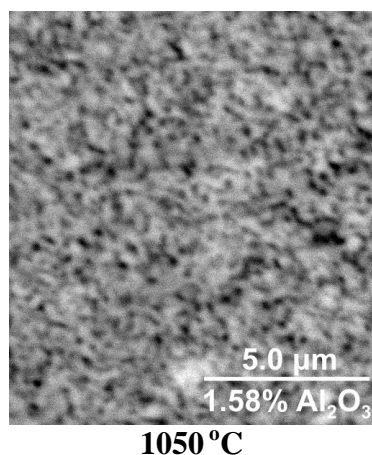
Το διάγραμμα φάσης του συστήματος  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  παραμένει αναλλοίωτο μέχρι τους  $1150^\circ\text{C}$ , ενώ δεν παρατηρείται και η δημιουργία σύνθετων οξειδίων [42]. Έχει αναφερθεί πως μικρές περιεκτικότητες  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε  $\text{TiO}_2$  μπορεί να δρουν ως επιταχυντές της A-R μετατροπής φάσης [43]. Τα αποτελέσματα XRD για τα δείγματα  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  με αναλογία 98.92% mol  $\text{TiO}_2$ , δίνονται στο Σχήμα 6.3. Η μετατροπή A-R για το μείγμα 1.58% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ξεκινά στους  $925^\circ\text{C}$  και επιτυγχάνεται πλήρως λίγο κάτω από τους  $1000^\circ\text{C}$ . Οι θερμοκρασίες αυτές δείχνουν να είναι αντίστοιχες με αυτές που παρατηρήθηκαν στα δισκία καθαρού  $\text{TiO}_2$ . Παρόλα αυτά στους  $975^\circ\text{C}$ , πού η μετατροπή ανατάση σε ρουτίλιο είναι ακόμα σε πρόοδο, η παρουσία του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  δρα ως επιταχυντής. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.33 το εναπομείναν ποσοστό ανατάση είναι μόνο 26.9% για τα δείγματα με περιεκτικότητα 1.58% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και τείνει να μειωθεί όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ενώ για τα δισκία καθαρού  $\text{TiO}_2$  στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας το εναπομείναν ποσοστό ανατάση ήταν 62.4%. Επομένως ο ρυθμός μετατροπής ανατάση σε ρουτίλιο ενισχύεται εξαιρετικά από το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , αν και η θερμοκρασία έναρξης της μετατροπής A-R δεν έχει επηρεαστεί.



**Σχήμα 3.33** Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για τα δισκία με TiO<sub>2</sub> και πρόσμιξη 1.58% moles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες 800 °C έως 1000 °C

### 3.8.7.3.2 Απεικόνιση με SEM

Σύμφωνα με την μέθοδο οπτικού χαρακτηρισμού η παρουσία Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν οδηγεί σε μεγάλη διαφοροποίηση της δομής των κρυστάλλων αλλά ούτε του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων, όπως παρατηρήθηκε στα δισκία καθαρού TiO<sub>2</sub> (Σχήμα 3.34).

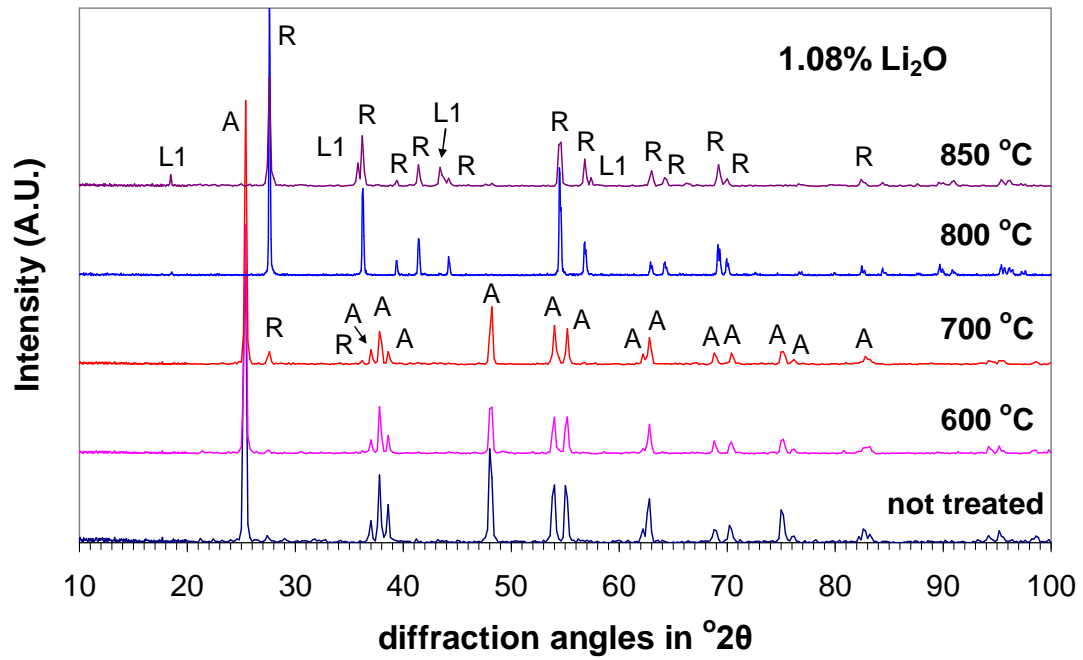


**Σχήμα 3.34** SEM απεικόνιση για δισκίο TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

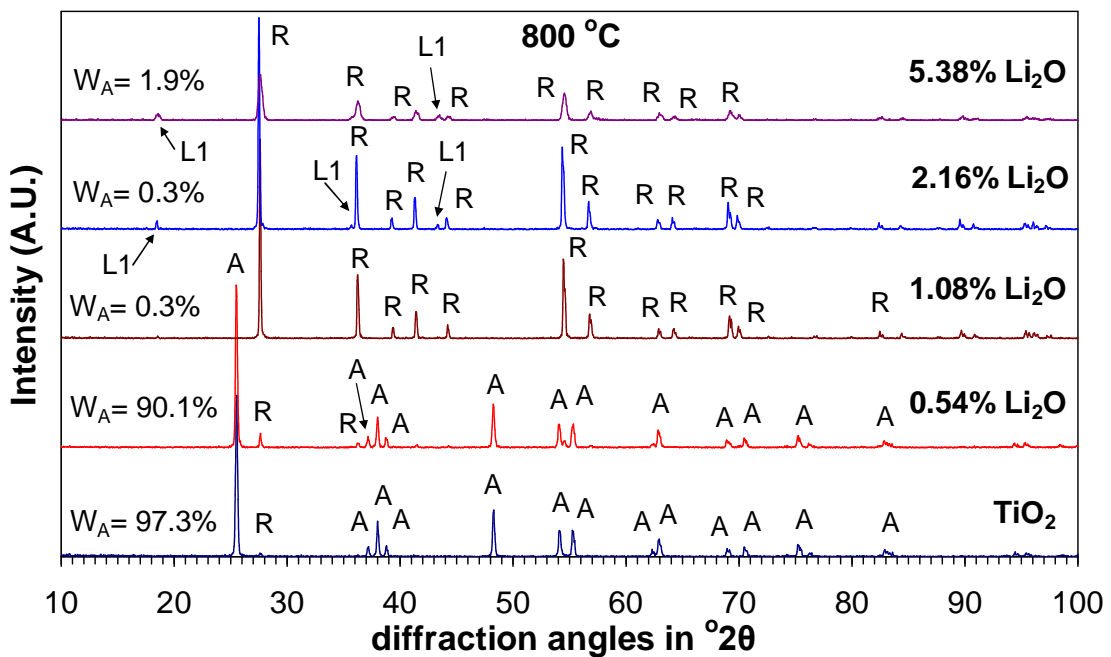
### 3.8.7.4 Αποτελέσματα: Μείγμα $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

#### 3.8.7.4.1 Χαρακτηρισμός XRD

Μολονότι το καθαρό  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  λιώνει στους  $723^\circ\text{C}$  και αποσυντίθεται στον αέρα στους  $1310^\circ\text{C}$  [44], η θέρμανση του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  με την παρουσία  $\text{TiO}_2$  στον αέρα είναι γνωστό ότι εκλύει  $\text{CO}_2$  σε θερμοκρασίες γύρω στους  $700^\circ\text{C}$  [45]. Τα αποτελέσματα XRD για μείγματα  $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$  με περιεκτικότητα 98.92% moles  $\text{TiO}_2$ , πριν και μετά την θερμική επεξεργασία παρατίθενται στο Σχήμα 3.35. Πριν την θέρμανση τα αποτελέσματα XRD για τα μείγματα  $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  εμφανίζουν μόνο τις χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση. Κατά την θερμική επεξεργασία A-R μετατροπή ενισχύεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Για θέρμανση στους  $850^\circ\text{C}$  εμφανίζεται η φάση  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (σημειώνεται ως L1 στο Σχημα 3.35). Στο Σχήμα 3.36 τα XRD αποτελέσματα δείχνουν πως για μικρές περιεκτικότητες  $\text{Li}_2\text{O}$  (1.08% - 5.38% moles) μπορεί να δρα όχι μόνο ως ισχυρός επιταχυντής στην μετατροπή A-R αλλά και να συμβάλλει στην έναρξη της αλλαγής φάσης από ανατάση σε ρουτίλιο σε θερμοκρασίες κάτω των  $700^\circ\text{C}$  και να ολοκληρώνεται στους  $800^\circ\text{C}$ . Αυτές οι θερμοκρασίες είναι θεαματικά χαμηλότερες συγκριτικά με αυτές στις οποίες συμβαίνει η αλλαγή φάσης στο καθαρό  $\text{TiO}_2$ . Μετά την θέρμανση το μείγμα Li-Ti-O θεωρείται ως ψευδοδουαδικό σύστημα  $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  [46], [47].



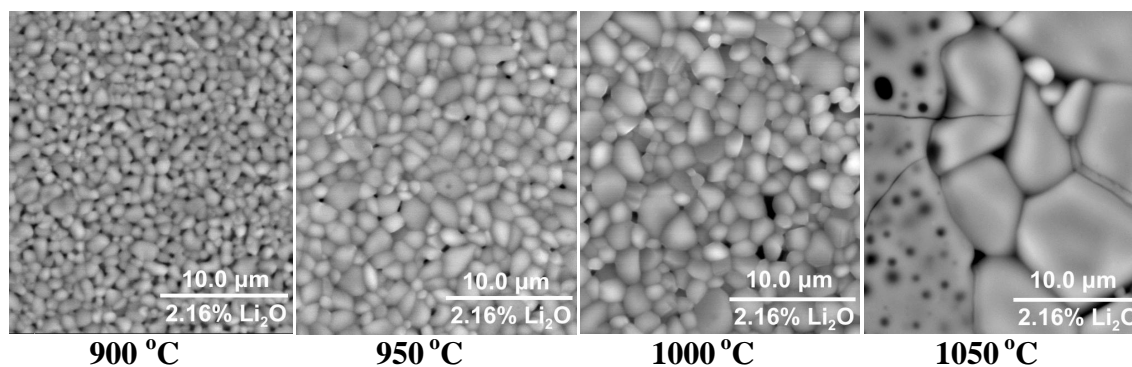
**Σχήμα 3.35** Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για τα δισκία με  $\text{TiO}_2$  και πρόσμιξη 2% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες από 600 °C έως 850 °C



**Σχήμα 3.36** Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για τα δισκία  $\text{TiO}_2$  και διάφορα ποσοστά προσμίξεων  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στη θερμοκρασία των 800 °C

### 3.8.7.4.2 Απεικόνιση με SEM

Η παρουσία  $\text{Li}_2\text{O}$  ενισχύει σημαντικά την ανάπτυξη των σωματιδίων κατά την θερμική επεξεργασία. Έτσι, όπως φαίνεται στην απεικόνιση SEM (Σχήμα 3.37) το σύστημα  $\text{Li-Ti-O}$  παρέχει μεγαλύτερες διαστάσεις κόκκων (μέχρι x6) σε σύγκριση με το καθαρό  $\text{TiO}_2$ , για τις ίδιες συνθήκες θερμικής επεξεργασίας.

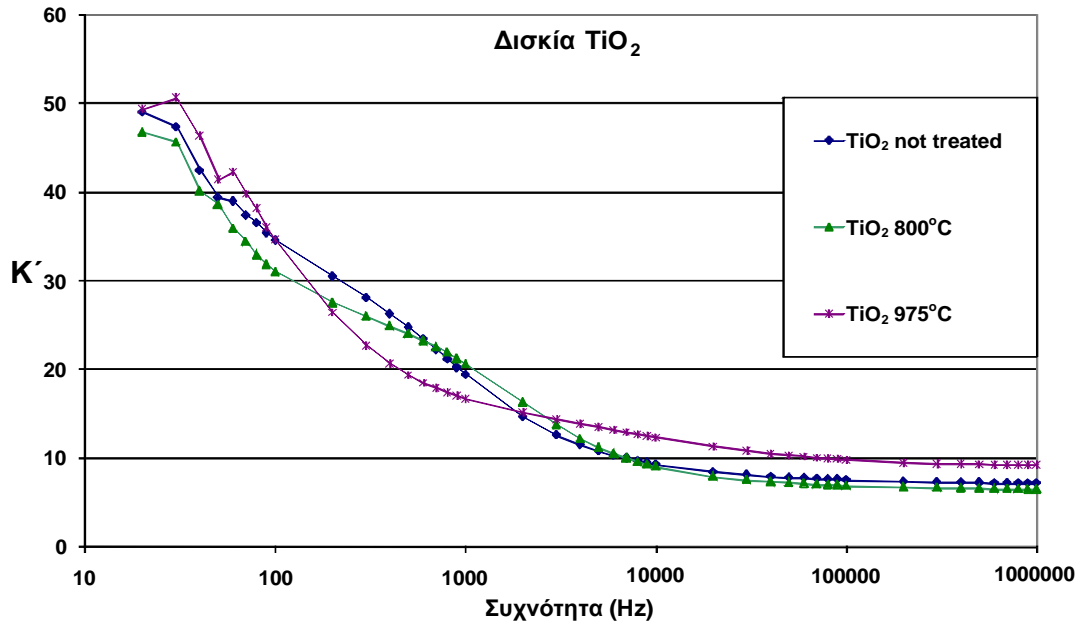


Σχήμα 3.37 SEM απεικόνιση για δισκία  $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

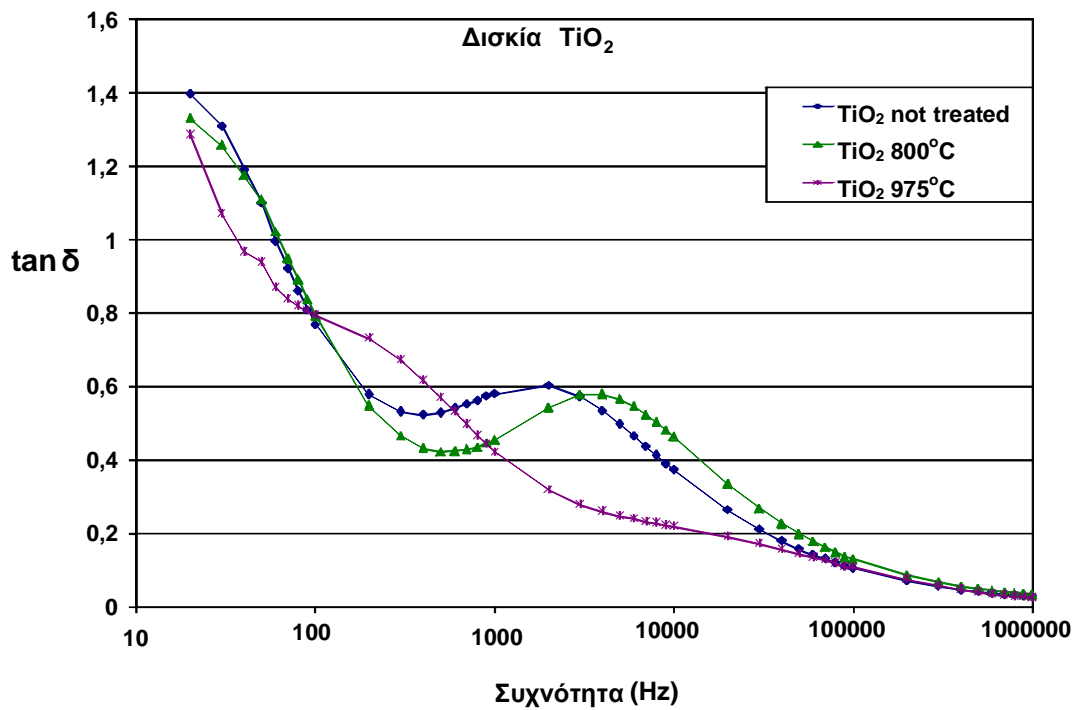
## 3.8.8 Μεταβολές στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του $\text{TiO}_2$

### 3.8.8.1 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του $\text{TiO}_2$

Σε αυτό το στάδιο επιλέξαμε δισκία που παρασκευάστηκαν από κόνια  $\text{TiO}_2$ . Κατόπιν θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας κατεργασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Το υλικό αυτό, όπως περιγράφηκε παραπάνω, αν θερμανθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των  $925^\circ\text{C}$  εμφανίζει ουσιαστική μεταβολή της κρυσταλλικής του δομής η οποία αναμένεται να επηρεάσει περαιτέρω τη διηλεκτρική του συμπεριφορά. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι μετρήσεις και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του καθαρού υλικού σε συνάρτηση με τη συχνότητα (διηλεκτρική φασματοσκοπία). Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν δισκία που είχαν θερμανθεί στους  $800^\circ\text{C}$  και στους  $975^\circ\text{C}$ . Σαν αναφορά χρησιμοποιήθηκαν οι μετρήσεις σε δισκία που δεν είχαν υποστεί καμία θερμική επεξεργασία ( $\text{TiO}_2$  not treated). Στο σχήμα 3.38 παρατίθενται τα διαγράμματα για το πραγματικό μέρος της μιγαδικής σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon_r' = k'$ ), για το αντίστοιχο φανταστικό μέρος ( $\epsilon_r'' = k''$ ) καθώς και για την εφαπτομένη απωλειών ( $\tan\delta$ ), συναρτήσει της συχνότητας σε όλο το φάσμα, δηλαδή από 20Hz έως 1MHz.



(α)



(β)

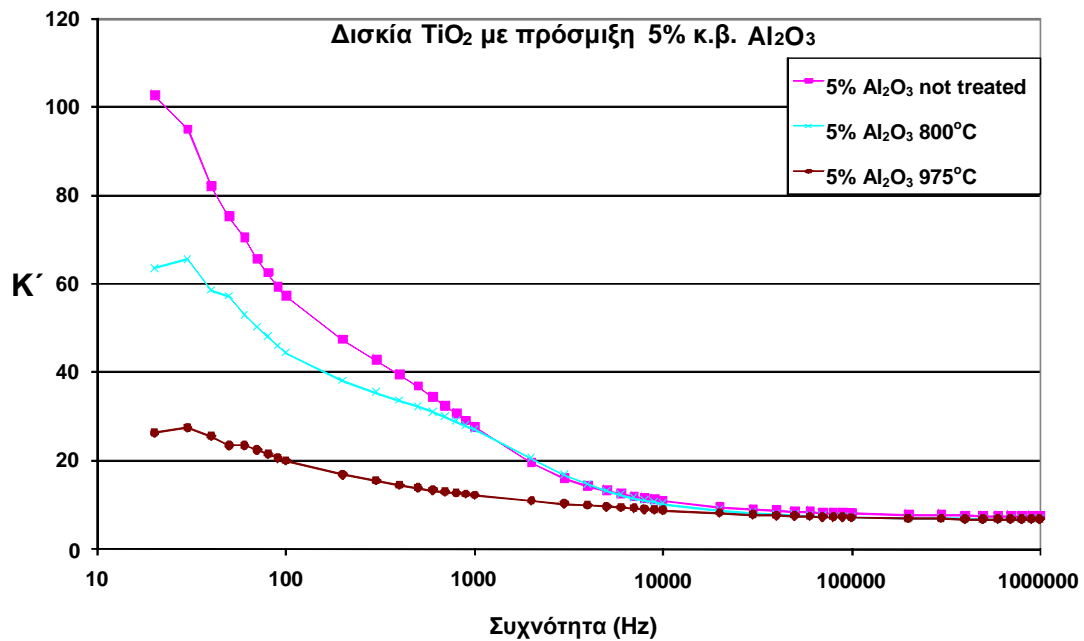
**Σχήμα 3.38** Διηλεκτρικές μετρήσεις σε δισκία TiO<sub>2</sub> που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 800°C, στους 900°C ή θερμικά ακατέργαστα.

(α) η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $k'$  και

(β) η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$

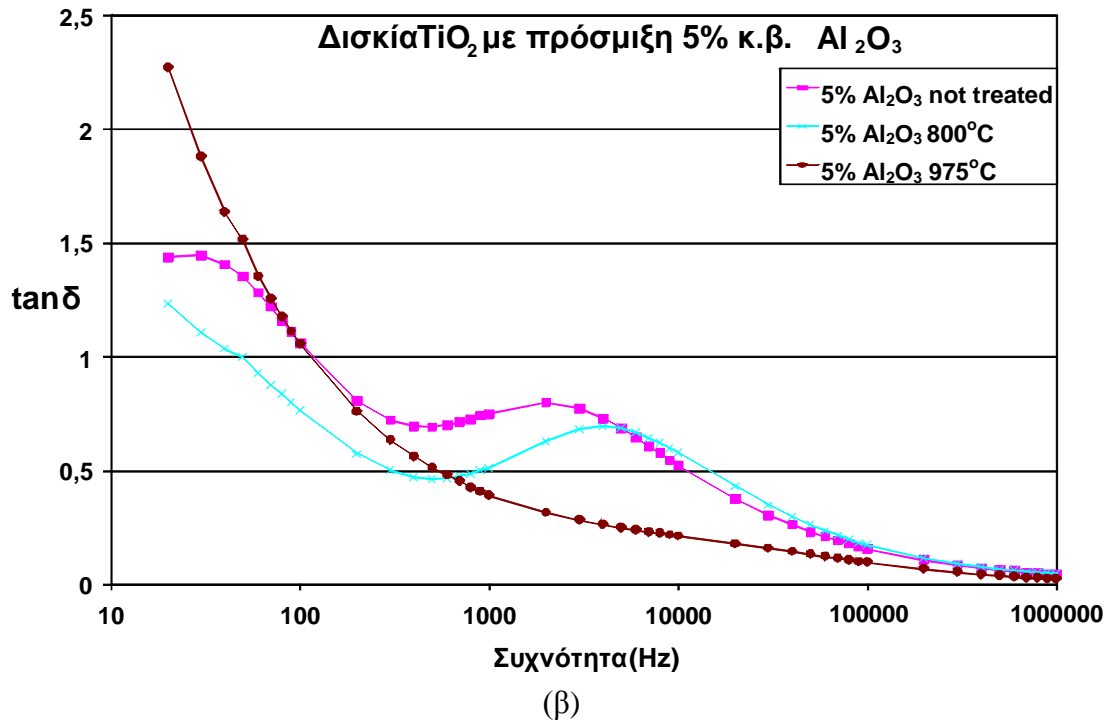
### 3.8.8.2 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του μείγματος $\text{TiO}_2$ με $\text{Al}_2\text{O}_3$ σε περιεκτικότητα 5% κ.β.

Εδώ χρησιμοποιήθηκαν δισκία που παρασκευάστηκαν από κονία  $\text{TiO}_2$  με πρόσμιξη  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε περιεκτικότητα 5% κ.β.. Με ίδια θερμική επεξεργασία ( $800^\circ\text{C}$  και  $975^\circ\text{C}$ ) και αναφορά θερμικά ακατέργαστα δισκία ίδιου μείγματος, ελήφθησαν οι μετρήσεις του Σχήματος 3.39, όπου συγκρίνονται και πάλι τα πραγματικά μέρη της μιγαδικής σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon_r' = k'$ ), τα φανταστικά μέρη ( $\epsilon_r'' = k''$ ) και οι εφαπτόμενες απωλειών ( $\tan\delta$ ), κατ' αντιστοιχία, συναρτήσει της συχνότητας σε όλο το φάσμα (20Hz-1MHz).



(α)



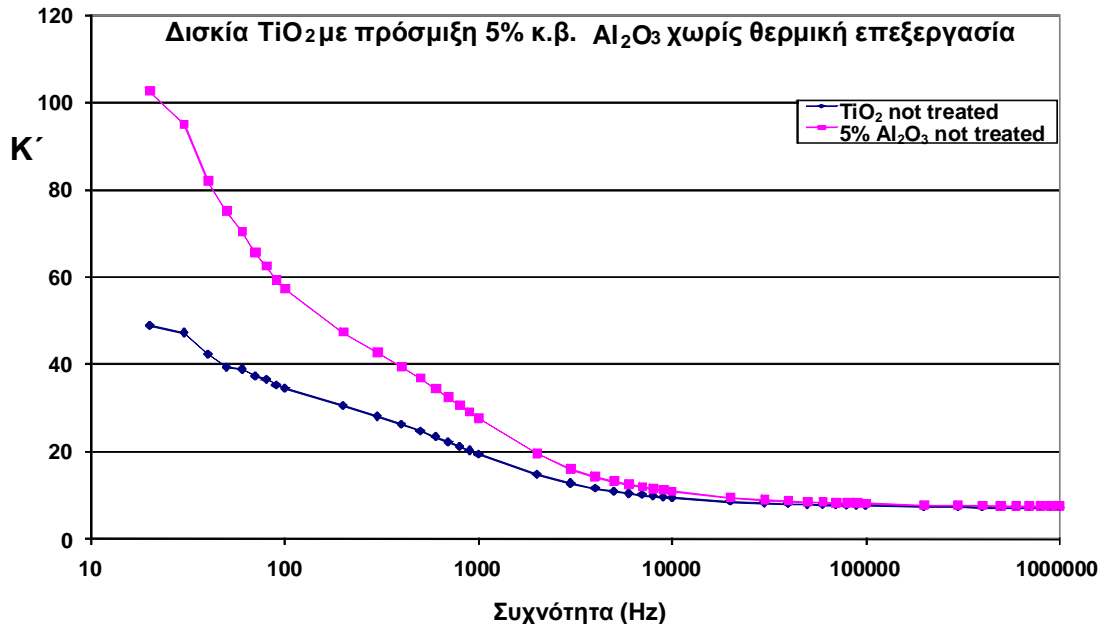


**Σχήμα 3.39** Διηλεκτρικές μετρήσεις σε δισκία  $\text{TiO}_2$  με πρόσμιξη  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε περιεκτικότητα 5% κ.β. που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους  $800^\circ\text{C}$ , στους  $900^\circ\text{C}$  ή θερμικά ακατέργαστα.

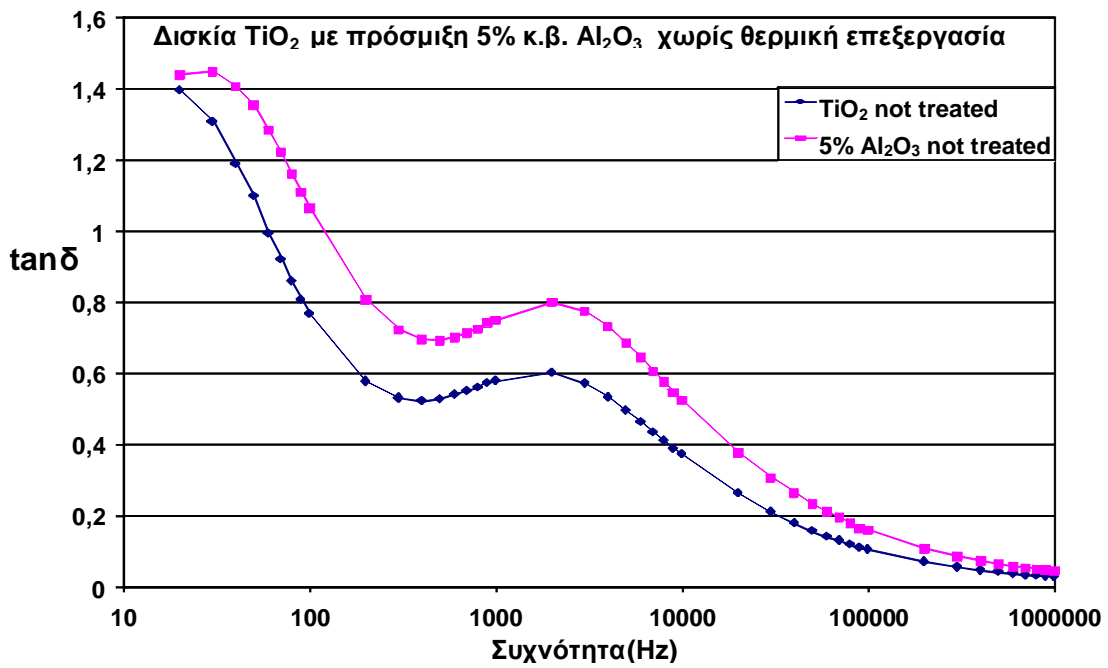
(α) η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $k'$  και  
(β) η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$

### 3.8.8.3 Επίδραση προσμίξεων στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του $\text{TiO}_2$

Σε αυτή την παράγραφο τα δισκία κατηγοριοποιήθηκαν με βάση τη θερμική επεξεργασία ανά ζεύγη, από  $\text{TiO}_2$  και μείγμα αυτού με πρόσμιξη  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε περιεκτικότητα 5% κ.β.. Ελήφθησαν τα διαγράμματα του Σχήματος 3.40, 3.41 και 3.42 στο οποίο απεικονίζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη  $k'$ ,  $k''$  και  $\tan\delta$  των δισκίων κάθε ζεύγους, σε τρεις εκδοχές θερμικής επεξεργασίας, θερμικά ακατέργαστα, στους  $800^\circ\text{C}$  και στους  $975^\circ\text{C}$ .



(α)

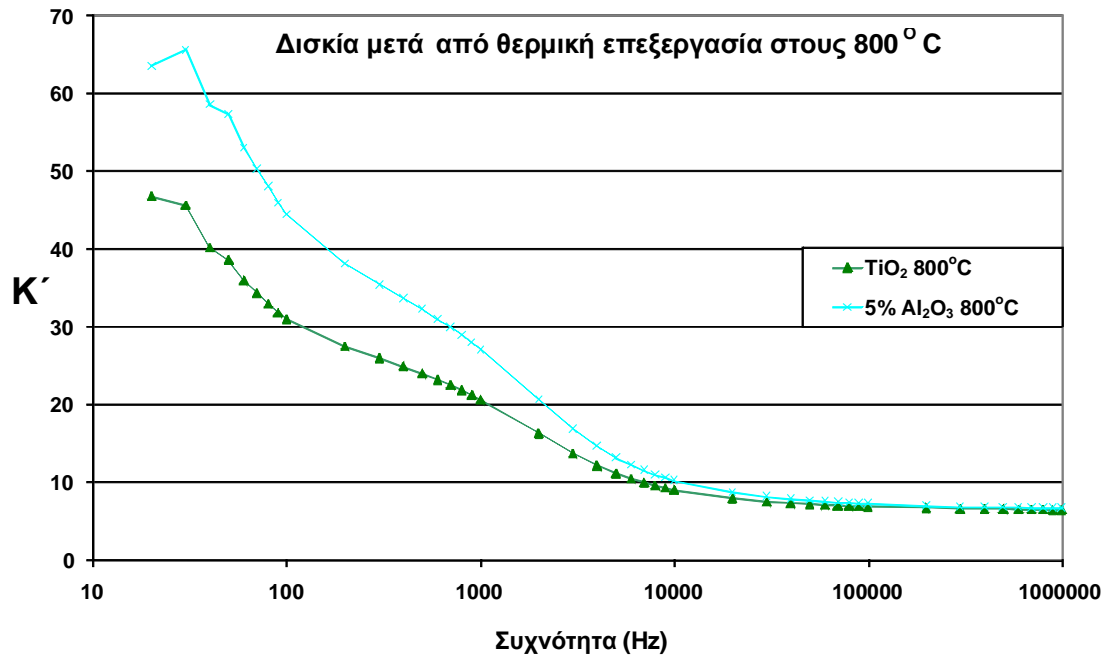


(β)

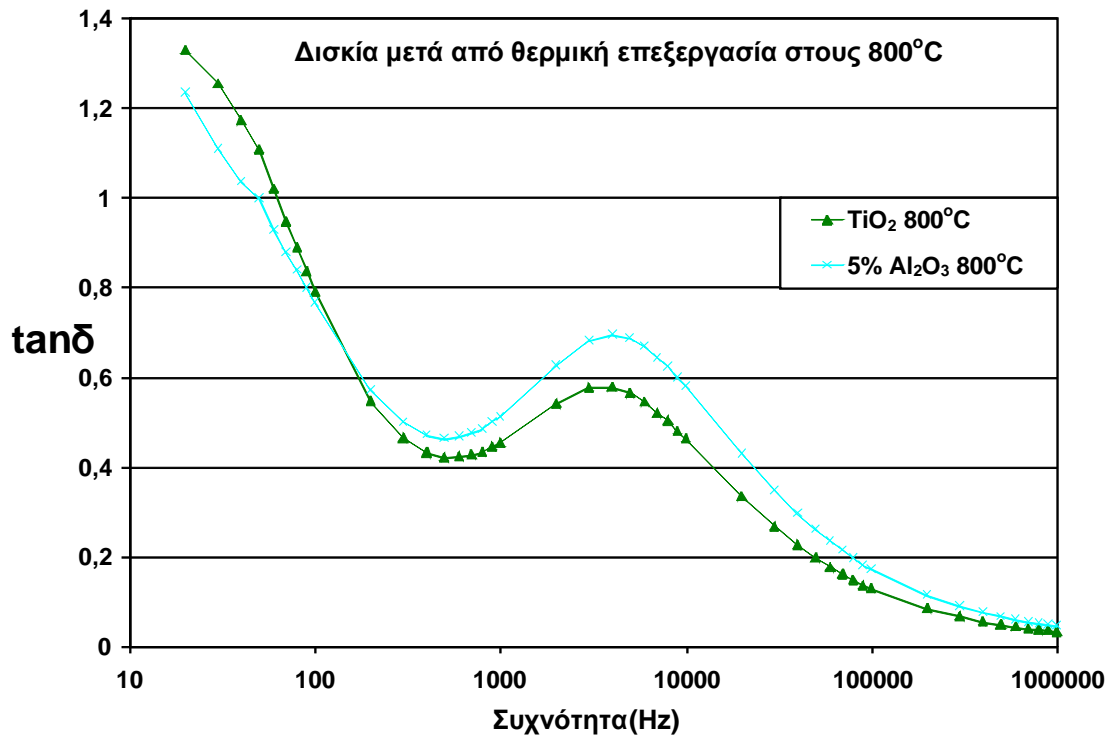
**Σχήμα 3.40** Διηλεκτρικές μετρήσεις σε δισκία TiO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub> με πρόσμιξη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 5% κ.β., που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία.

(α) σχετική διηλεκτρική σταθερά  $k'$  και

(β) εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$



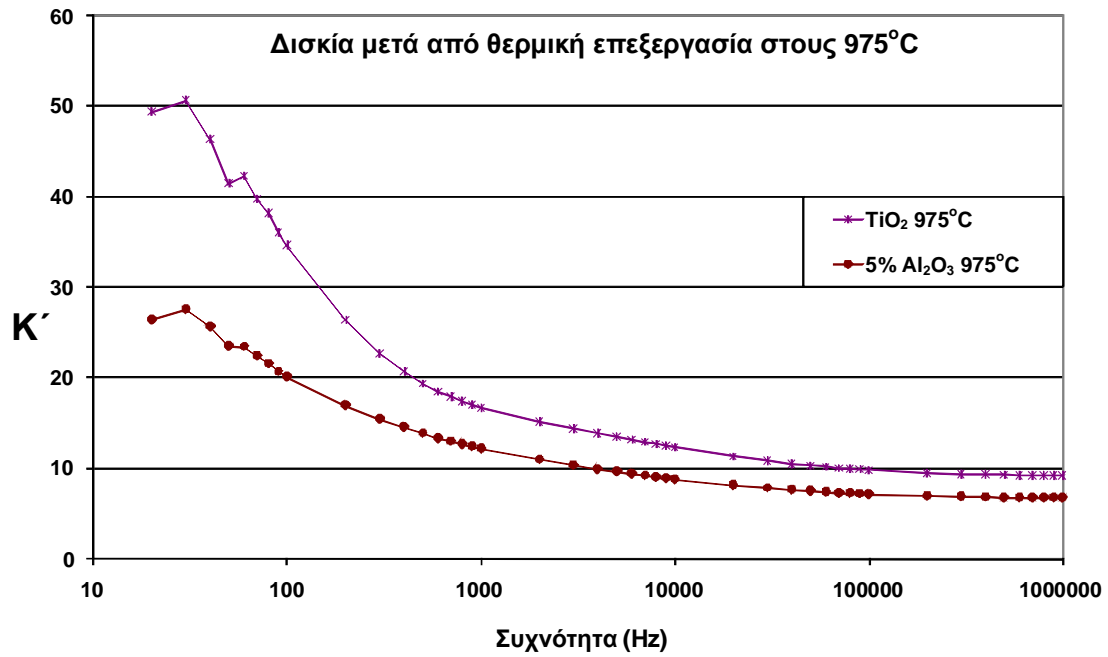
(α)



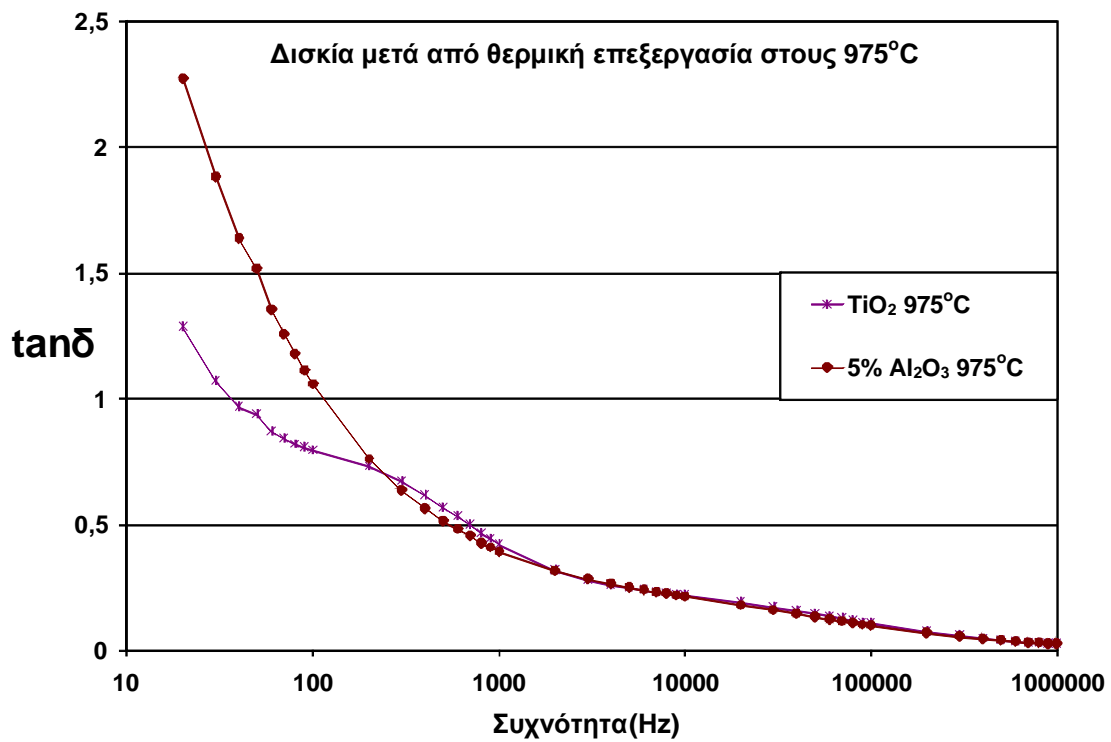
(β)

**Σχήμα 3.41** Διηλεκτρικές μετρήσεις σε δισκία TiO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub> με πρόσμιξη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 5% κ.β., που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 800°C.

(α) σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  και  
 (β) εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$



(α)



(β)

**Σχήμα 3.42** Διηλεκτρικές μετρήσεις σε δισκία TiO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub> με πρόσμιξη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 5% κ.β., που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 975°C.

(α) σχετική διηλεκτρική σταθερά  $k'$  και

(β) εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$

Η απότομη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων με την αύξηση της συχνότητας οφείλεται πιθανότατα στην υψηλή χαλάρωση λόγω της διεπιφανειακής πόλωσης που εκδηλώνει το υλικό σε αυτές τις συχνότητες. Όταν η συχνότητα είναι σχετικά χαμηλή τα δίπολα που υπάρχουν στο υλικό μπορούν να παρακολουθούν τις μεταβολές του εφαρμοζόμενου πεδίου πιο εύκολα. Σε υψηλότερες συχνότητες οι μηχανισμοί πόλωσης εξασθενούν με αποτέλεσμα το υλικό να αποθηκεύει λιγότερη ενέργεια ανά περίοδο και συνεπώς να μειώνεται η σχετική διηλεκτρική σταθερά ( $k'$ ). Το γεγονός ότι εξασθενούν οι μηχανισμοί πόλωσης σημαίνει επιπλέον ότι το ρεύμα απωλειών είναι μικρότερο και επομένως μειώνεται ο συντελεστής  $k''$ . Έτσι δικαιολογείται η ομοιομορφία που εμφανίζουν σε όλες τις μετρήσεις τα διαγράμματα των  $k'$  και  $k''$ .

Σχετικά με την εφαπτομένη απωλειών ( $\tan\delta$ ) στα θερμικά ακατέργαστα δισκία παρατηρείται τοπικό μέγιστο γύρω από τη συχνότητα των 5kHz που κυμαίνεται μεταξύ του 0,5 και του 1. Μετά από θερμική επεξεργασία στους 800°C (Σχήμα 3.41), εμφανίζει υψηλότερη κορυφή στα δισκία μείγματος με  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αποδεσμεύει δυσκολότερα την υγρασία ενώ παράλληλα δημιουργεί κρυσταλλικό νερό, το οποίο αφαιρείται στη θερμοκρασία των 975°C. Πράγματι, μετά από θερμική επεξεργασία στους 975°C, η κορυφή αυτή δεν υφίσταται, ενώ και στο σύνολο του φάσματος παρατηρείται μείωση αυξανόμενης της έντασης της θερμικής επεξεργασίας. Αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην μείωση της υγρασίας που ήταν εγκλωβισμένη στο εσωτερικό του δισκίου. Η υγρασία επηρεάζει την σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού και προκαλεί αύξηση της τιμής της. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μόρια του νερού λειτουργούν σαν δίπολα H-OH και συνεπώς αυξάνεται η ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί από το υλικό και η ενέργεια απωλειών. Η πόλωση του νερού είναι πιο έντονη στην περιοχή από 1kHz έως 10kHz. Η διηλεκτρική σταθερά παρουσιάζει μικρές μεταβολές μεταξύ των δισκίων από  $\text{TiO}_2$  που υποβλήθηκαν σε διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες, γεγονός που αποδίδεται στην προγενέστερη αφύγρανσή τους, σε αντίθεση με τα δισκία που περιέχουν  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , καθότι το τελευταίο είναι υγροσκοπικό.

Γενικότερα, παρατηρούμε ότι αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας προξενεί στο υλικό μείωση της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ( $k'$ ) και της εφαπτομένης απωλειών ( $\tan\delta$ ), αφενός λόγω της σταδιακής εξάλειψης της υγρασίας και αφετέρου λόγω του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης.

Λόγω της φύσης του υλικού, οι μηχανισμοί πόλωσης που κυριαρχούν είναι ηλεκτρονικής, ιοντικής και κυρίως διεπιφανειακής μορφής. Οι διεπιφάνειες των κόκκων είναι ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την συνολικά αποθηκευόμενη ενέργεια και συνεπώς τα διηλεκτρικά μεγέθη. Η χαλάρωση είναι πολύ έντονη στις χαμηλές συχνότητες επειδή η διεπιφανειακή πόλωση είναι μηχανισμός που εκδηλώνεται στο πεδίο των συχνοτήτων ισχύος (έως 1kHz). Αύξηση στη θερμοκρασία κατεργασίας και θέρμανση για τον ίδιο χρόνο και αμετάβλητο ρυθμό ανόδου οδηγεί σε πιο έντονα αποτελέσματα του φαινομένου. Περισσότεροι κόκκοι έχουν ενωθεί μεταξύ τους σχηματίζοντας μεγαλύτερους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα κενά μεταξύ των κόκκων και ο αέρας στον όγκο του δείγματος να μειώνονται και συνεπώς η ενεργός επιφάνεια του υλικού να ελαττώνεται. Επομένως, το συνολικό διεπιφανειακό φορτίο που συμβάλλει στην αποθήκευση ενέργειας από το υλικό μειώνεται και συνεπώς μειώνεται το  $k'$ . Επειδή ελαττώνονται τα φορτία διεπιφανειακής πόλωσης μειώνεται και η διεπιφανειακή αγωγιμότητα στα όρια των κόκκων του υλικού και συνεπώς και οι απώλειες και το  $k''$ . Αυτό είναι κάτι που παρατηρείται σε κάθε συχνότητα του φάσματος που εξετάζουμε (20Hz – 1MHz).

### **3.8.9 Επίδραση υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες των κεραμικών δισκίων**

Τα αποτελέσματα των προηγούμενων πειραματικών διαδικασιών δημιούργησαν την ανάγκη περαιτέρω εξέτασης της επίδρασης της υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες των υπό μελέτη υλικών. Θα ακολουθήσει επομένως πειραματική διερεύνηση που αποσκοπεί στο κατά πόσον τα προσκολλημένα μόρια νερού στην επιφάνεια των νανοκρυστάλλων τροποποιούν σημαντικά όλη την ηλεκτρική απόκριση των νανο-διηλεκτρικών υλικών που εκτίθενται σε υδρατμούς, οπότε οι όγκοι τους γίνονται ηλεκτροστατικά ουδέτεροι-αμέτοχοι (electrostatically screened).

Για μια σειρά δειγμάτων νερού με διαφορετικές καθαρότητες έχουν μετρηθεί συναρτήσει της συχνότητας οι τιμές της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς και της εφαπτομένης απωλειών. Εξετάζεται επίσης η επίδραση της ρόφησης μορίων ή και ατμών νερού στις διηλεκτρικές ιδιότητες κρυσταλλικών κονιαμάτων και νανο-κονιαμάτων όταν οι πούδρες των υλικών εκτίθενται σε διαφορετικά επίπεδα υγρασίας. Τα υλικά σε μορφή πούδρας χαρακτηρίστηκαν από ακτινανάλυση XRD και αποτελούντο από  $TiO_2$  με κρυσταλλική δομή ανατάσιο και ρουτίλιο. Διερευνήθηκαν οι προξενούμενες μεταβολές πόλωσης στα κονιάματα μετά από την

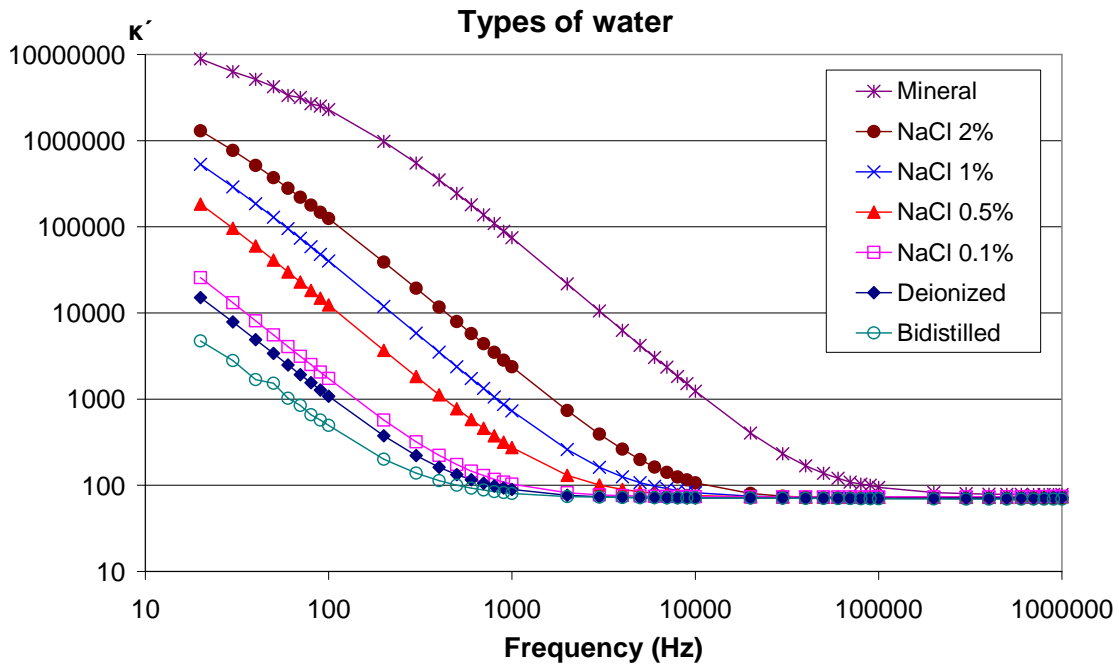
εφαρμογή κατάλληλης διαδικασίας αφύγρανσης, δηλαδή είτε με ξήρανση σε υψηλό κενό ( $10^{-6}$  mbar) είτε με θέρμανση στον αέρα σε θερμοκρασίες έως  $600^{\circ}$  C. Το πλεονέκτημα που υπάρχει από την ξήρανση στο κενό είναι ότι τα νανοδιηλεκτρικά υλικά διατηρούν το μέγεθος της κοκομετρίας τους και την υπάρχουσα μοριακή τους δομή.

Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε διάφορα επίπεδα υγρασίας διαμορφώθηκαν σύμφωνα με την μεθοδολογία που έχει ήδη περιγραφεί. Στη συνέχεια εξετάστηκαν με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας οι διηλεκτρικές ιδιότητες διαφόρων δειγμάτων νερού. Τα αποτελέσματα αυτά συσχετίστηκαν με τις προκαλούμενες αλλαγές της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς των νανο-πουδρών κατά την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα κάτω από διάφορα επίπεδα υγρασίας.

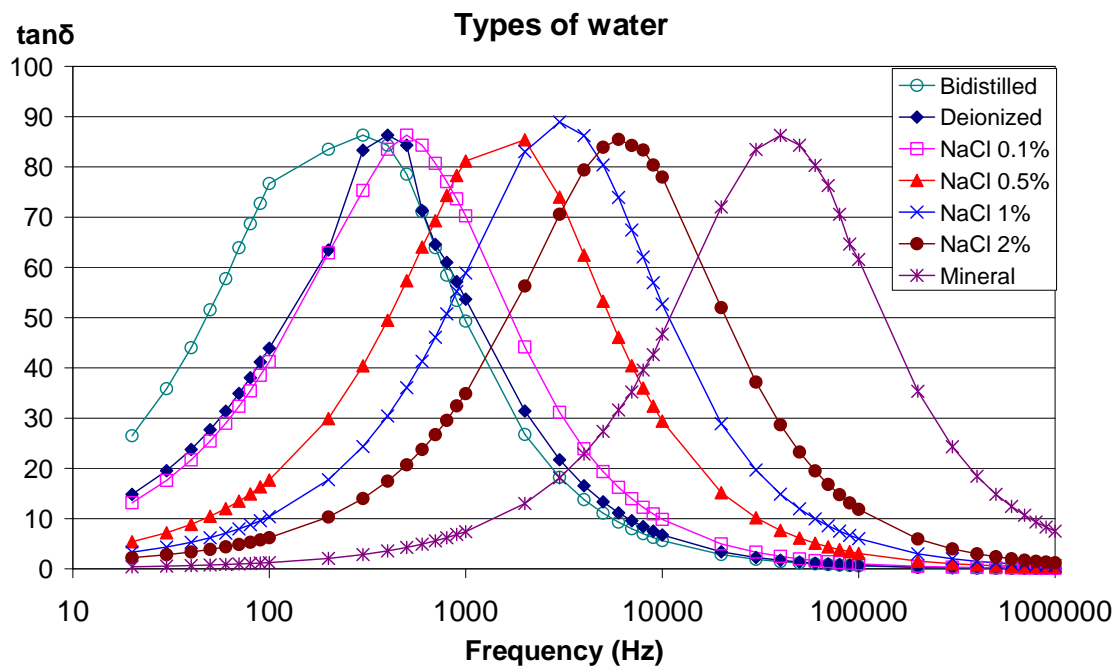
### **3.8.9.1 Υγρά δείγματα**

Για την περίπτωση των απλών δειγμάτων νερού, τα υγρά δείγματα που εξετάστηκαν έπρεπε να γεμίσουν τον πρότυπο πυκνωτή παράλληλων πλακών (κοβαλτίου-νικελίου) του εξαρτήματος Agilent-16452A δοκιμής υγρών. Το διάκενο μεταξύ των παράλληλων πλακών ήταν 3mm και το εξάρτημα δοκιμής ήταν συνδεδεμένο στην μονάδα LCR με διάταξη τεσσάρων τερματικών υποδοχών ( $L_c$ ,  $L_p$ ,  $H_c$ ,  $H_p$ ) χρησιμοποιώντας τα καλώδια δοκιμών 16048A. Για αυτή τη μετρητική συνδεσμολογία των ηλεκτροδίων η ακρίβεια μέτρησης της διηλεκτρικής σταθεράς στο 1 MHz είναι στο διάστημα από -0,3% έως +0,3%.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.43α σε μεγαλύτερες συχνότητες από 100 KHz η σχετική διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι 83 για όλες τις συνθήκες καθαρότητας του νερού και τις εξεταζόμενες διαλύσεις.



(α)



(β)

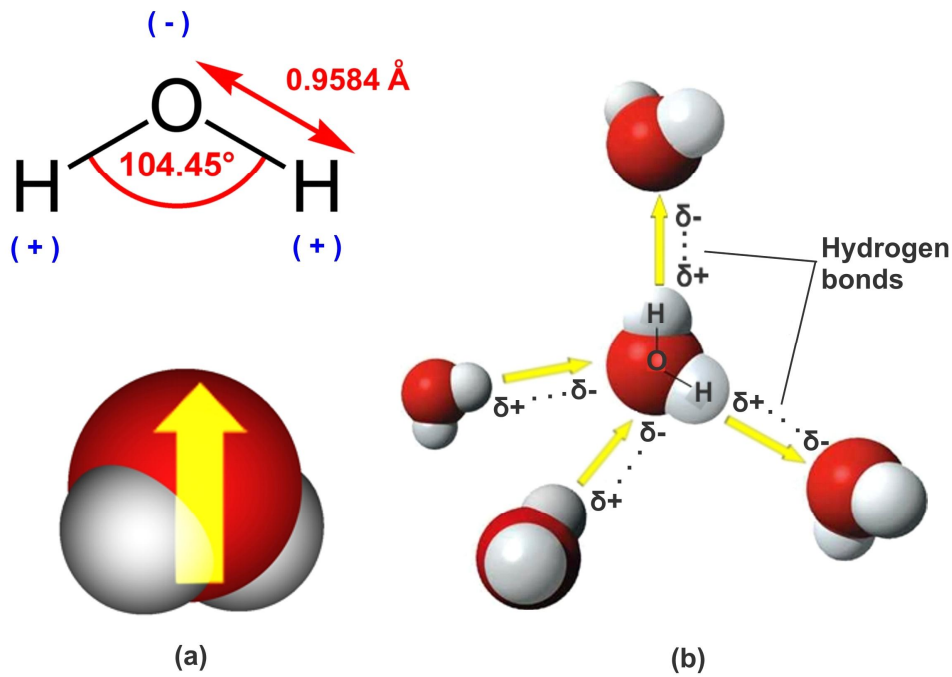
**Σχήμα 3.43** (α) Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  και (β) εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$ , ως συνάρτηση της συχνότητας δοκιμής για τους διάφορους εξεταζόμενους τύπους νερού

Σε χαμηλότερες συχνότητες η σχετική επιδεκτικότητα αυξάνει εξαιτίας των διαδικασιών πόλωσης. Η έντονη εκδήλωση της πόλωσης μπορεί να μετατοπιστεί προς



χαμηλότερες συχνότητες αναλόγως της κατάστασης καθαρότητας του νερού ή τον τύπο των ενυπαρχουσών προσμίξεων. Σε μια χαρακτηριστική συχνότητα χαλάρωσης η τιμή της  $\tan\delta$  αυξάνει προς τη μέγιστη τιμή 85 όπως φαίνεται στο σχήμα 5.1β. Το δείγμα νερού διπλής απόσταξης – το οποίο είναι υψηλότερης καθαρότητας – εμφανίζει τη μέγιστη τιμή  $\tan\delta$  στα 100 Hz αμέσως μετά την παραγωγή αλλά αυτή η μέγιστη τιμή μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες με την πάροδο του χρόνου (τις λίγες ώρες που ακολουθούν δηλαδή) ενδεχομένως λόγω της μόλυνσης των δειγμάτων από τον αέρα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, τα πειραματικά δεδομένα της επιδεκτικότητας ( $\tan\delta$  συναρτήσει της συχνότητας) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να παρακολουθηθεί η κατάσταση καθαρότητας των απόλυτα καθαρών δειγμάτων νερού.

Η αυξημένη τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του νερού, που είναι περίπου 78 στο 1 MHz σε θερμοκρασία δωματίου, συμβάλλει ώστε να το καταστήσει το πιο σημαντικό πολωτικό διαλυτικό στη Χημεία και τη Βιολογία. Οι κρυσταλλικές δομές του νερού με ένα ανέπαφο πλέγμα δεσμών υδρογόνου (όπως ο πάγος) επιδεικνύουν ακόμα μεγαλύτερες διηλεκτρικές σταθερές (περίπου 96.5 στο 1 MHz σε θερμοκρασία πήξης). Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει ακόμα μια λεπτομερής κατανόηση της σπουδαιότητας των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του νερού που να βασίζεται στις θεμελιώδεις αρχές της μακροσκοπικής θεωρίας. Η μοριακή πόλωση του νερού πηγάζει από το γεγονός ότι το οξυγόνο έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το υδρογόνο. Ως αποτέλεσμα, η πλευρά του μορίου στην οποία βρίσκεται το άτομο του οξυγόνου έχει μια αρνητική φόρτιση ενώ η πλευρά του μορίου με τα άτομα του υδρογόνου έχει μια θετική φόρτιση. Κάθε μόριο με μια τέτοια κατανομή φορτίων θα σχηματίσει ένα δίπολο έχοντας τις ροπές και διαστάσεις που φαίνονται στο Σχήμα 3.44α.

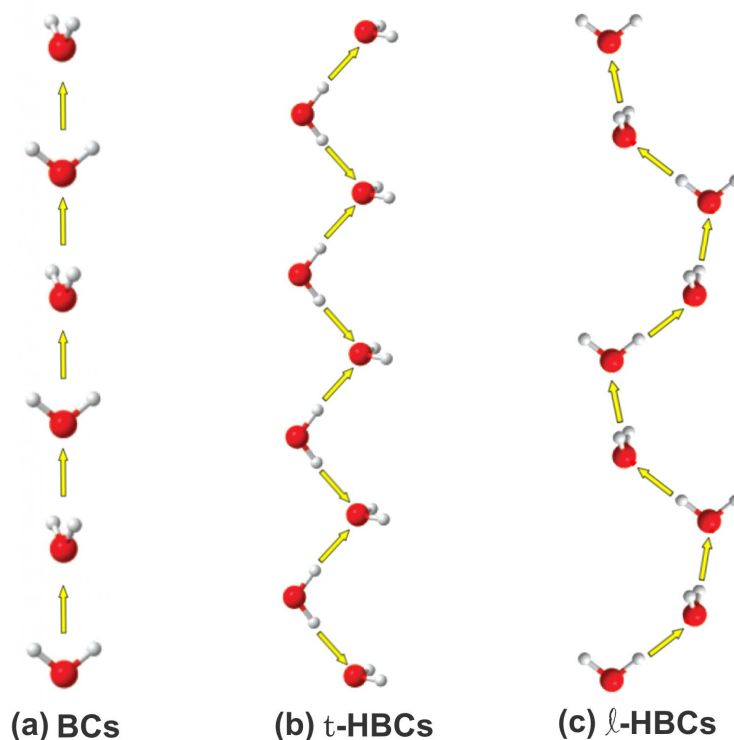


**Σχήμα 3.44** (α) Μοριακή πόλωση σε ελεύθερο μόριο νερού  
**(β)** Πόλωση προκαλούμενη από δεσμούς υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μορίων νερού

Ωστόσο, η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι υψηλότερη από αυτήν άλλων πολούμενων υγρών υλικών τα οποία συνίστανται από μόρια με παρόμοιες διπολικές ροπές όπως το μόριο του νερού. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία μιας βαθύτερης πλεγματικής διάταξης δεσμών υδρογόνου (H-δεσμοί) που σχηματίζεται καθώς τα μόρια του νερού συνδέονται μεταξύ τους με συνεκτικές δυνάμεις εξαιτίας του πολικού τους χαρακτήρα. Η πρόσθετη πολωσιμότητα που προκαλείται στο νερό από τους δεσμούς υδρογόνου απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.44β. Εδώ η πλήρης πόλωση μπορεί να αποδοθεί

- (i) στην μοριακή πόλωση των μορίων νερού  
και
- (ii) στην πόλωση που λαμβάνει χώρα μεταξύ γειτονικών μορίων αλληλοσυνδεόμενων με δεσμούς υδρογόνου.

Στην ατμόσφαιρα οι υδρατμοί μπορεί να περιέχουν και κάποια ποσοστά ολιγομερών του νερού  $(\text{H}_2\text{O})_i$  (g). Κατά μήκος των αλυσίδων των ολιγομερών που αποτελούνται συνήθως από 10-20 μόρια νερού, είναι προσκολλημένα μεταξύ τους όλα τα μόρια του νερού με δεσμούς υδρογόνου, και όλες οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων οξυγόνου είναι ίσες όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.45.



**Σχήμα 3.45** Διπολικές ροπές για μονομερή του νερού κατά μήκος αλυσίδων δεσμών υδρογόνου: α) συνδεσμολογία αλυσίδα μονομερούς β) εγκάρσια συνδεσμολογία αλυσίδα δεσμών υδρογόνου και γ) επιμήκης συνδεσμολογία αλυσίδα δεσμών υδρογόνου

Αναλόγως της διάταξης που σχηματίζεται από τους δεσμούς των μορίων κατά το μήκος της αλυσίδα του ολιγομερούς, αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν ως: Διασυνδεδεμένες αλυσίδες δεσμών υδρογόνου (BCs), Εγκάρσια διασυνδεδεμένες αλυσίδες δεσμών υδρογόνου (t-HBCs) και Επιμήκειες διασυνδεδεμένες αλυσίδες δεσμών υδρογόνου (l-HBCs).

Η πλήρης πόλωση μιας αλυσίδα του ολιγομερούς μπορεί να αυξηθεί εξαιτίας του γεγονότος ότι οι διπολικές ροπές που αναπτύσσονται στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μορίων νερού έχουν την ίδια κατεύθυνση και δεν αναιρούν η μία την άλλη.

Διαφορετικές διατάξεις δεσμών μεταξύ των μορίων νερού θα έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετικούς βαθμούς πόλωσης του υγρού. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο σε χαμηλότερες συχνότητες όπου τα μόρια έχουν αρκετό χρόνο να προσανατολίσουν τις διπολικές ροπές διαφορετικής προέλευσης με το εξωτερικά επιβαλλόμενο πεδίο. Κάθε πρόσθετη πηγή πόλωσης στο υγρό, π.χ. ιοντική εξαιτίας της παρουσίας ιόντων NaCl, ή μοριακή εξαιτίας των πρόσθετα διαλυμένων αερίων

O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> σε αυτό, θα τείνουν να αυξήσουν περαιτέρω το φαινόμενο της πόλωσης. Αυτό μπορεί πρακτικά να ποσοτικοποιηθεί από:

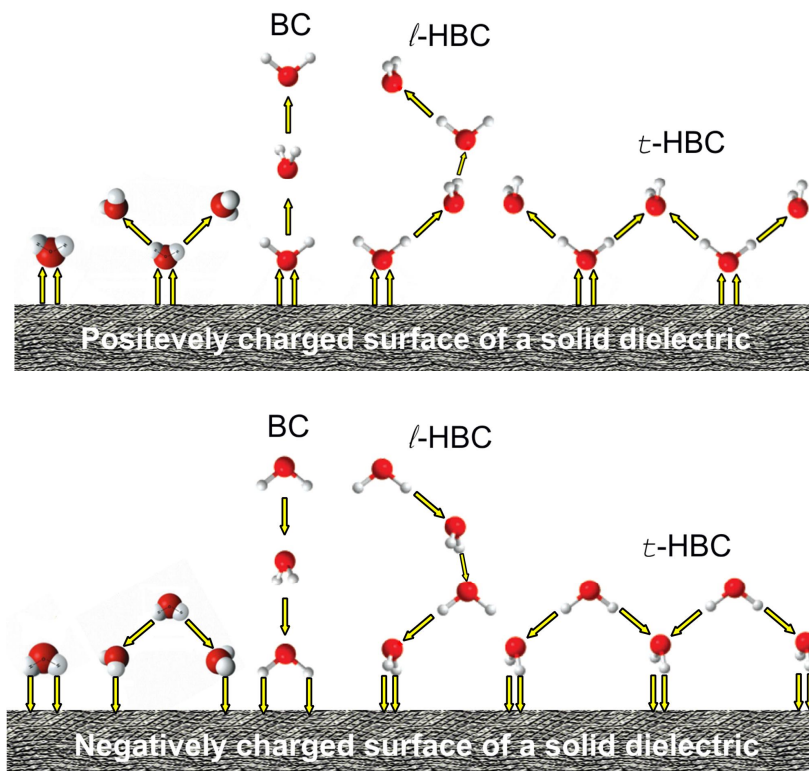
- (i) την αύξηση της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς σε μια δεδομένη συχνότητα
- (ii) το εύρος ζώνης της συχνότητας στην οποία παρατηρείται η πόλωση
- (iii) την αύξηση της  $\tan\delta$  και τη σχετική αντίστοιχη συχνότητα.

Τα παραπάνω μπορούν να εξηγήσουν τα στοιχεία της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς που λαμβάνονται από τα εξεταζόμενα δείγματα νερού.

### 3.8.9.2 Στερεά δείγματα σε υγρό περιβάλλον

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών μικρο-κρυσταλλικών και νανο-κρυσταλλικών διηλεκτρικών μπορεί να εξαρτώνται έντονα από τις διεπιφανειακές συνθήκες.

Εξαιτίας των επιφανειακών συνεκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται από τα φορτία πόλωσης μεταξύ των δεσμών υδρογόνου τα μόρια νερού μπορούν να προσκολληθούν στην φορτισμένη επιφάνεια ενός κρυσταλλικού στερεού. Το Σχήμα 3.46 παρέχει δυνατά μοντέλα για την προσκόλληση ενός ελεύθερου μορίου νερού, ενός μονομερούς και ολιγομερών του νερού πάνω από θετικά και αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες στερεών.



**Σχήμα 3.46** Προτεινόμενα μοντέλα που περιγράφουν την επίδραση της απορρόφησης του μορίου του νερού σε κρυσταλλικά νανο-σωματίδια και τις διπολικές ροπές που δημιουργούνται μέσα στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ προσκολλημένων μορίων νερού και της φορτισμένης επιφάνειας ενός διηλεκτρικού (είτε θετικά είτε αρνητικά)

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι που ξεκινούν την εμφάνιση ηλεκτρικών φορτίων στην επιφάνεια με σημαντικότερο ότι οι νανο-κρύσταλλοι επιδεικνύουν μία πολύ υψηλή επιφανειακή ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των διεπιφανειών τους.

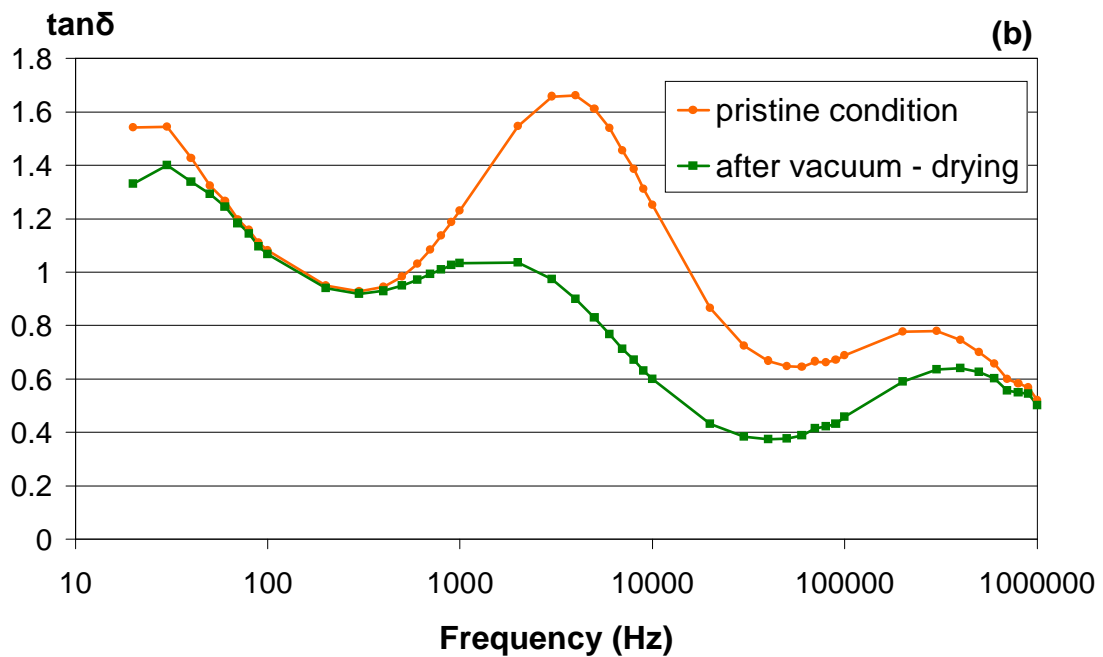
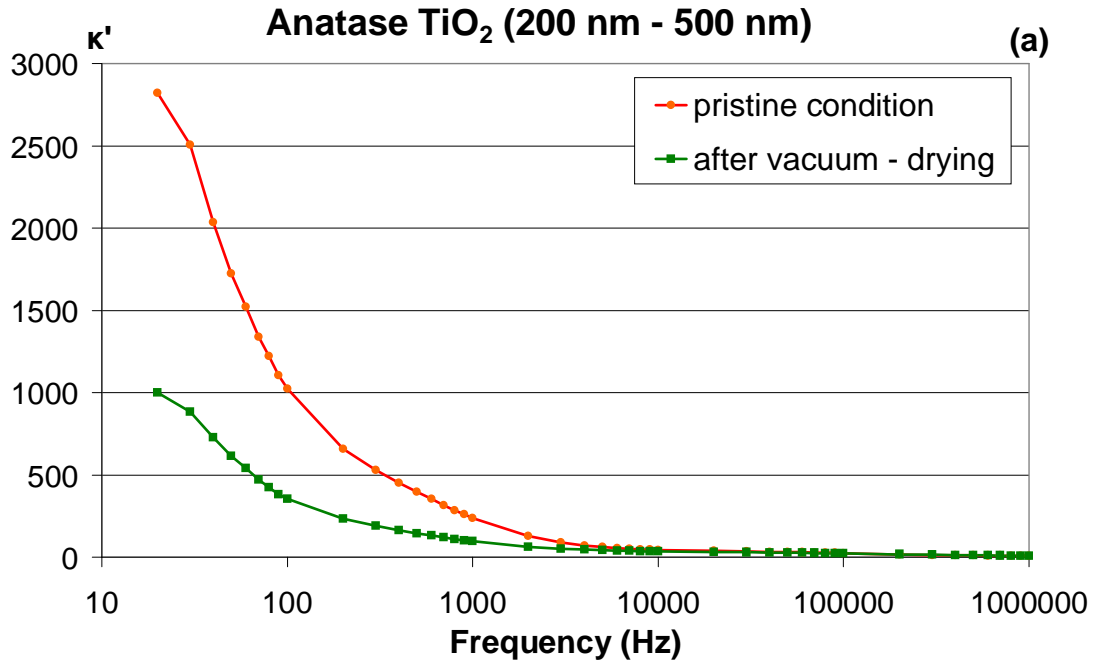
### **3.8.9.3 Επίδραση υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμίων $\text{TiO}_2$**

Κατά την κατασκευή των νανο-συνθετικών υλικών τα συγχωνευμένα νανο-σωματίδια πρέπει να είναι ελεύθερα από οποιεσδήποτε επιφανειακές ακαθαρσίες (δηλαδή υγρασία ή άλλες απορροφούμενες αέριες προσμίξεις). Αυτό πρακτικά μπορεί να επιτευχθεί κατά το στάδιο της αφύγρανσης του νανο-πληρωτικού μέσου. Για τα εξεταζόμενα πεπιεσμένα δισκία νανο-πούδρας πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι αφύγρανσης:

- Ψήσιμο σε διάφορες θερμοκρασίες
- Τεχνική ξήρανσης σε περιβάλλον υψηλού κενού ( $10^{-6}$  mbar)..

Στα πεπιεσμένα δισκία πούδρας  $\text{TiO}_2$  η προσρόφηση υγρασίας τείνει να εισάγει δύο διακριτές μέγιστες τιμές της εφαπτομένης απωλειών αναπτυσσόμενες σε δύο διαφορετικές συχνότητες, η μία στα 800 Hz και η άλλη στα 200 Hz κατά προσέγγιση όπως φαίνεται στα αποτελέσματα στο Σχήμα 3.47.

Αυτό είναι δυνατόν να αποδοθεί στην παρουσία κρυστάλλων με δύο διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, δηλαδή το ανατάσιο και το ρουτίλιο που προκαλούν διαφορετικές διπολικές ροπές και κινητικότητες κατά την διαδικασία προσανατολισμού των προσκολλημένων μορίων νερού επάνω στην επιφάνεια του ανατάσιου ή του ρουτίλιου  $\text{TiO}_2$ .

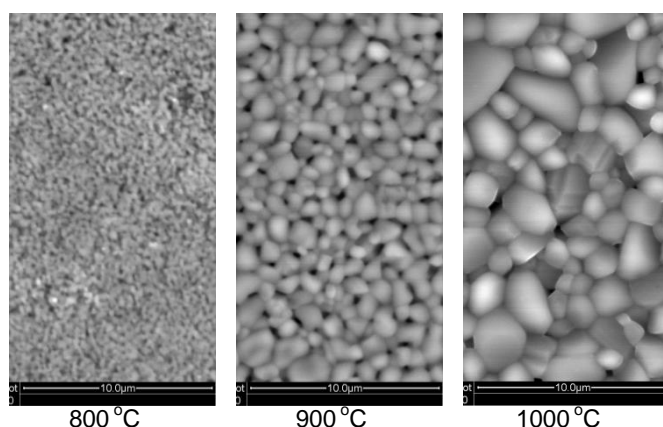


**Σχήμα 3.47 (α)** Σχετική διηλεκτρική σταθερά συναρτήσει της συχνότητας **(β)**  $\tan\delta$  συναρτήσει της συχνότητας. Αλλαγές της επιδεκτικότητας που προκαλούνται στα πεπιεσμένα δισκία πούδρας TiO<sub>2</sub> από την αφύγρανση στο κενό

Και οι δύο μέθοδοι αφύγρανσης (θερμοκρασία – κενό) που εφαρμόστηκαν σε πεπιεσμένα δισκία πούδρας TiO<sub>2</sub> αφαιρούν το στοιχείο της επιφανειακής μοριακής πόλωσης και μειώνουν τις τιμές της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς κατά τάξεις μεγέθους στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων ( $f < 10$  KHz). Ωστόσο κατόπιν παρατεταμένης επανέκθεσης στην ατμόσφαιρα (9 μέρες) τα δείγματα που είχαν

αφυγρανθεί στο κενό θα επαναπορροφήσουν μόρια νερού στις επιφάνειές τους και αυτό θα επαναφέρει έντονα την απόκριση της μιγαδικής τους διηλεκτρικής σταθεράς.. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι τόσο έντονο για τα ψημένα δείγματα ίσως εξαιτίας της αύξησης του μεγέθους των κόκκων τους και της πυροσυσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία της θερμικής κατεργασίας.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η αφύγρανση του  $\text{TiO}_2$  με θερμική επεξεργασία έως τους  $900^\circ\text{C}$  φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με την αφύγρανση σε υψηλό κενό. Αυτό μπορεί να συνοψιστεί από το γεγονός ότι για τα εν κενώ στεγνωμένα δείγματα οι μέγιστες τιμές της χαρακτηριστικής της  $\tan\delta$  δεν αφαιρούνται πλήρως όπως φαίνεται στο σχήμα 3.47β. Ωστόσο τώρα είναι γνωστό ότι η θερμική επεξεργασία οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και μπορεί να συμβάλλει και σε μεταβολές φάσης. Οι μεταβολές φάσης μπορεί να εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα και την καθαρότητα των σωματιδίων, τις επιδράσεις από τις πηγές ενέργειας, την ατμόσφαιρα, τις συνθήκες αντίδρασης ή κατασκευής, τη συσκευασία των σωματιδίων, την οριακή συγκέντρωση ή ακόμη τη χημική σύσταση των μεταλλικών ιόντων. Η παρατηρούμενη αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων στα πεπιοσμένα δοκίμια πούδρας  $\text{TiO}_2$  απεικονίζεται στις φωτογραφίες SEM που φαίνονται στο Σχήμα 3.48.



**Σχήμα 3.48** Αύξηση του μεγέθους από ψήσιμο σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αρχικά πεπιοσμένα δοκίμια πούδρας είναι μείγματα ανατάσιου  $\text{TiO}_2$  που έχουν μέγεθος κόκκου 200 nm έως 500 nm

Έτσι τα προβλήματα της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων και της κρυσταλλικής δομής είναι τα μείζονα ζητήματα όταν έχουμε να κάνουμε με αφύγρανση μέσω ψησίματος. Θα έπρεπε να αναφερθεί ότι ερευνητές στο

συγκεκριμένο ζήτημα εφαρμόζουν σποραδικά αφύγρανση σε σωματίδια TiO<sub>2</sub> σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες δηλαδή 1000° C για 24 ώρες. Επίσης η θερμική κατεργασία των δειγμάτων τιτανίας οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας των παραγομένων δειγμάτων όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στα αποτελέσματα του Πίνακα 8. Η αύξηση της σκληρότητας μπορεί να αποδοθεί στην ανακρυστάλλωση και την πυροσυσσώματωση καθώς τείνει να δημιουργηθεί ενιαίο κεραμικό υλικό σε όλη την έκταση του δισκίου (χωρίς διεπιφάνειες μεταξύ κόκκων).

Δείγμα ID	MHT (HV)	Δομή TiO <sub>2</sub>
Δισκία TiO <sub>2</sub> χωρίς θερμική επεξεργασία	11.4 ± 1 HV	ανατάσιο
Δισκία TiO <sub>2</sub> κατόπιν θέρμανσής τους στο κενό στους 850° C, 5 λεπτά	14.6 ± 1 HV	ανατάσιο
Δισκία TiO <sub>2</sub> ψημένα στον αέρα για 2 ώρες στους 850° C	64.0 ± 1 HV	ανατάσιο
Δισκία TiO <sub>2</sub> ψημένα στον αέρα για 2 ώρες στους 1050° C	193 ± 6 HV	ρουτίλιο
Δισκία TiO <sub>2</sub> ψημένα στον αέρα για 2 ώρες στους 1150° C	349 ± 15 HV	ρουτίλιο
Δισκία TiO <sub>2</sub> ψημένα στον αέρα για 2 ώρες στους 1180° C.	640 ± 15 HV	ρουτίλιο

**Πίνακας 8** Μεταβολή σκληρότητας δισκίων TiO<sub>2</sub>

Καθώς το μέγεθος ενός σωματιδίου ενός ιοντικού κρυστάλλου γίνεται σταδιακά μικρότερο τείνοντας σε νανο-μεγέθη οι ιδιότητες πόλωσης του θα έχουν μία μείζονα επιφανειακή συμβολή που θα δράσει συνεργώντας με την χωρική πόλωση. Όταν θα εκτεθεί σε υγρασία (ή άλλα πολωτικά ατμοσφαιρικά αέρια) η επιφανειακή συνεισφορά θα ενταθεί πολύ και αναμένεται να επικρατήσει όλων των χωρικών ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του υλικού. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο στις χαμηλότερες συχνότητες ( $f < 1$  MHz) όπου κυριαρχεί η μοριακή πόλωση του νερού. Ακόμα και αν τα επιφανειακά προσκολλημένα μόρια αφαιρεθούν από εσωτερική εξαέρωση σε ένα περιβάλλον υψηλού κενού, το φαινόμενο των επιφανειακών απορροφούμενων πολωτικών συστατικών θα ξαναρχίσει όταν τα νανο-σωματίδια επανεκτεθούν στην ατμόσφαιρα. Έτσι ο όγκος των νανοςωματιδίων είναι



ηλεκτροστατικά αμέτοχος δεδομένου ότι τα φαινόμενα στην επιφάνεια κυριαρχούν. Η θερμική κατεργασία οδηγεί σε πιο σταθερές επιφανειακές συνθήκες από την άποψη των αποτελεσμάτων σχετικά με την αναρρόφηση υγρασίας αλλά αυτό σχετίζεται μάλλον με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων σωματιδίων και των πυροσυσσοματώσεων που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας της επίτηξης, ή/και της επιφανειακής οξειδωσης.

#### **3.8.9.4 Επίδραση υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες δοκιμίων $Al_2O_3$**

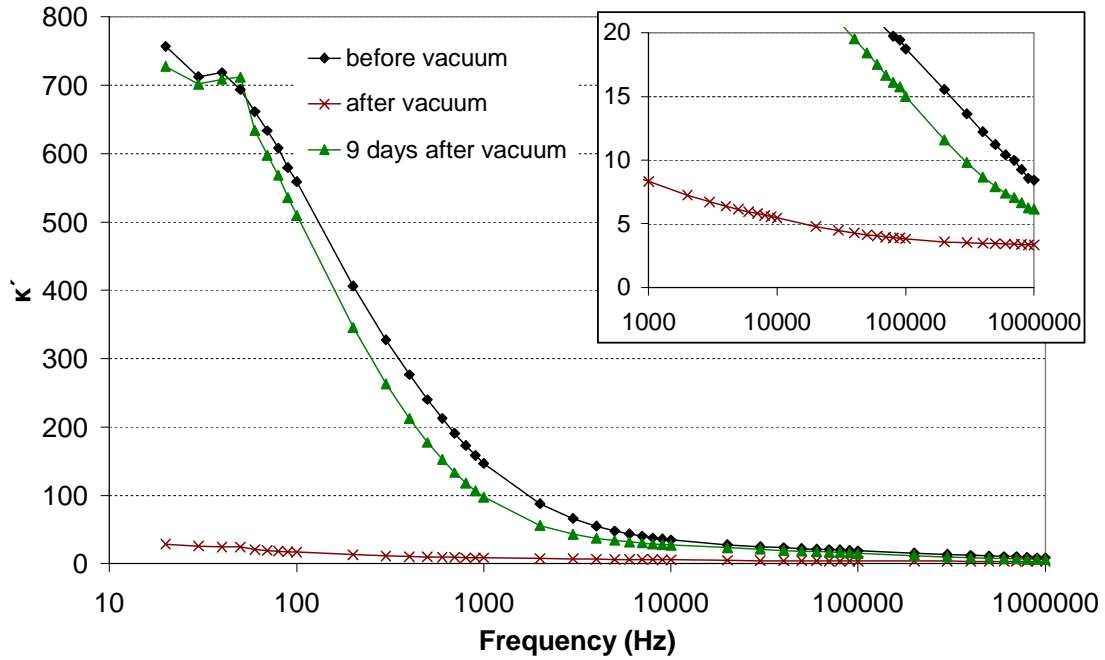
Τα διηλεκτρικά μεγέθη του ασβεστίτη όπως παρατηρήσαμε και στον αρχικό κύκλο πειραμάτων επηρεάζονται άμεσα από τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, η επίδρασή της δεν ήταν δυνατό να απομονωθεί και να μελετηθεί αναλυτικά, λόγω της αδυναμίας μεταβολής της υπό συνθήκες σταθερής υγρασίας.

Αντίθετα, η επίδραση της υγρασίας (υπό σταθερή θερμοκρασία) είναι πιο ξεκάθαρη. Κάθε αύξηση ή μείωση της σχετικής υγρασίας του χώρου οδηγεί σε όλες τις περιπτώσεις σε αύξηση ή μείωση αντίστοιχα τόσο των τιμών των  $k'$  και  $k''$  (σε όλο το μετρούμενο φάσμα συχνοτήτων), όσο και του πλάτους και της συχνότητας συντονισμού της  $\tan\delta$ . Ο ρυθμιστικός παράγοντας φαίνεται πως είναι η περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία. Επομένως η τιμή της παρατηρούμενης κάθε φορά μεταβολής εξαρτάται από την απορρόφηση νερού από το δείγμα. Η ακριβής μορφή της επίδρασης (όσον αφορά την υγρασία) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την υγροσκοπικότητα του κάθε υλικού και το μέγεθος των κόκκων του.

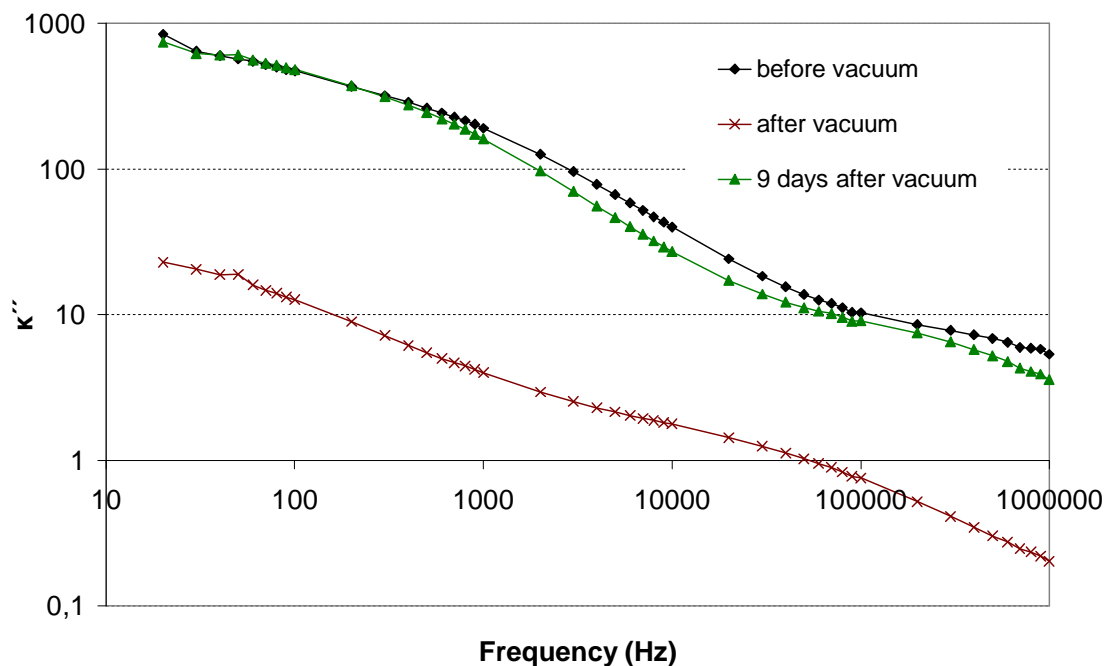
Ακολουθήθηκε η ξήρανση σε περιβάλλον κενού για την μελέτη της υγρασίας στις διηλεκτρικές ιδιότητες των δισκίων αλουμίνας (με περιεκτικότητα 50% σε nanopowder). Η μάζα του δισκίου είναι 0.7 g και σχηματίστηκε υπό πίεση ελαίου 100 bar, ενώ δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία. Όπως έχει αναφερθεί, η τοποθέτηση στο θάλαμο κενού ( $3 \cdot 10^{-2}$  mbar) για διάστημα της τάξης των 15-20 min αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος του νερού που είναι εγκλωβισμένο μεταξύ των κόκκων του υλικού. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη πριν και αμέσως μετά την ξήρανση, καθώς και μετά την πάροδο ορισμένων ημερών. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι η ξήρανση οδηγεί σε μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς και των απωλειών σε όλες τις συχνότητες. Ειδικά στις χαμηλές συχνότητες η διηλεκτρική χαλάρωση έχει σχεδόν εξαλειφθεί, ενώ και η εφαπτομένη απωλειών

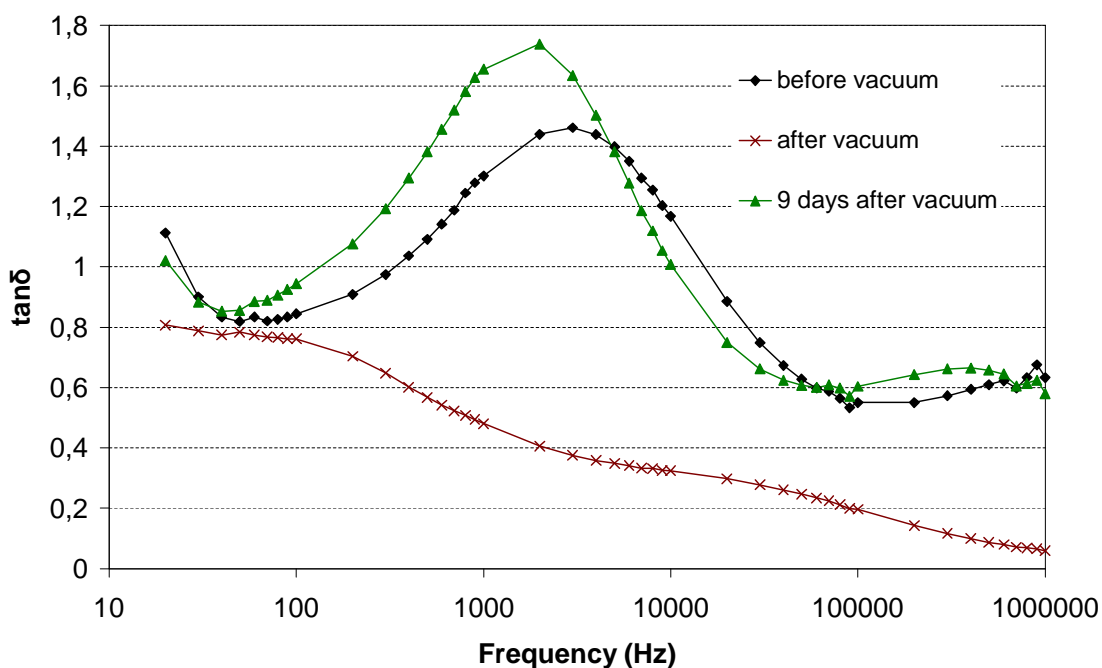
στις υψηλές συχνότητες πέφτει σε πολύ χαμηλά επίπεδα και έχει εξαφανιστεί ο συντονισμός. Μετά από 9 μέρες, στο διάστημα των οποίων το δισκίο εκτέθηκε στις ατμοσφαιρικές συνθήκες του περιβάλλοντος, τα διηλεκτρικά μεγέθη έχουν επανέλθει περίπου στα αρχικά τους επίπεδα, δείχνοντας έτσι ότι στο εσωτερικό του δισκίου έχει απορροφηθεί ξανά σημαντική ποσότητα υγρασίας. Είναι γνωστό άλλωστε ότι η αλουμίνα (ιδιαίτερα με τη μορφή np) συνιστά ένα ιδιαίτερα υγροσκοπικό υλικό.



**Σχήμα 3.49** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $k'$  δισκίου αλουμίνας (50% np), πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, καθώς και μετά την πάροδο 9 ημερών.



**Σχήμα 3.50** Διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δισκίου αλουμίνιας (50% ηρ), πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, καθώς και μετά την πάροδο 9 ημερών.



**Σχήμα 3.51** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίου αλουμίνιας (50% ηρ), πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, καθώς και μετά την πάροδο 9 ημερών.

Το πείραμα αυτό δεν εντάσσεται αυστηρά στην κατηγορία μετρήσεων μεταβαλλόμενης υγρασίας, δεδομένου ότι η ξήρανση του δισκίου προηγήθηκε της διαδικασίας μέτρησης. Όμως είναι φανερό ότι το επίπεδο υγρασίας στο εσωτερικό του δισκίου παραμένει χαμηλό και στο διάστημα αμέσως μετά την ξήρανση.

Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι οι παρατηρούμενες διηλεκτρικές μεταβολές της προηγούμενης παραγράφου οφείλονται στην περιεκτικότητα των δειγμάτων σε νερό, και όχι άμεσα της σχετικής υγρασίας. Μάλιστα οι μεταβολές αυτές συνεχίζονται με τον ίδιο τρόπο (μείωση των διηλεκτρικών μεγεθών σε όλες τις συχνότητες) όταν η περιεκτικότητα πέφτει σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα, που δεν μπορούν να επιτευχθούν με μείωση της υγρασίας του θαλάμου μέτρησης.

Καθώς το μέγεθος ενός σωματιδίου ενός ιοντικού κρυστάλλου γίνεται σταδιακά μικρότερο τείνοντας σε νανο-μεγέθη οι ιδιότητες πόλωσης του θα έχουν μία μείζονα επιφανειακή συμβολή που θα δράσει συνεργώντας με την χωρική πόλωση. Όταν θα εκτεθεί σε υγρασία (ή άλλα πολωτικά ατμοσφαιρικά αέρια) η επιφανειακή συνεισφορά θα ενταθεί πολύ και αναμένεται να επικρατήσει όλων των χωρικών ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του υλικού. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο στις χαμηλότερες συχνότητες ( $f < 1$  MHz) όπου κυριαρχεί η μοριακή πόλωση του νερού. Ακόμα και αν τα επιφανειακά προσκολλημένα μόρια αφαιρεθούν από εσωτερική εξαέρωση σε ένα περιβάλλον υψηλού κενού, το φαινόμενο των επιφανειακών απορροφούμενων πολωτικών συστατικών θα ξαναρχίσει όταν τα νανο-σωματίδια επανεκτεθούν στην ατμόσφαιρα. Έτσι ο όγκος των νανοςωματιδίων είναι ηλεκτροστατικά αμέτοχος δεδομένου ότι τα φαινόμενα στην επιφάνεια κυριαρχούν. Η θερμική κατεργασία οδηγεί σε πιο σταθερές επιφανειακές συνθήκες από την άποψη των αποτελεσμάτων σχετικά με την αναρρόφηση υγρασίας αλλά αυτό σχετίζεται μάλλον με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων σωματιδίων και των πυροσυσβηματώσεων που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας της επίτηξης, ή/και της επιφανειακής οξειδωσης.

Οι μεταβολές των διηλεκτρικών μεγεθών που επάγονται από τις αντίστοιχες μεταβολές της σχετικής υγρασίας θα μπορούσαν να οδηγήσουν στη χρήση υλικών αυτής της μορφολογίας ως αισθητήρες για τη μέτρηση της υγρασίας. Ανάλογοι αισθητήρες έχουν κατασκευαστεί από πολυμερή υλικά [48]-[50]. Ένα πιθανό πλεονέκτημα αντίστοιχων αισθητήρων από ανόργανα κοκκώδη κρυσταλλικά υλικά είναι η μεγαλύτερη αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

## Σχετικές δημοσιεύσεις

Athanassopoulou M.D., Mergos J.A., Dervos C.T., The effect of CaCO<sub>3</sub>-doping on the structural and dielectric properties of TiO<sub>2</sub>, Proceedings of the 2010 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD 2010, art. no. 5568062, 2010.

Athanassopoulou M.D., Argyropoulos T.G., Paparoupas G.T., Mergos J.A., Dervos C.T., The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>O on the anatase to rutile phase transformation, Defect and Diffusion Forum, 297-301, pp. 918-923, 2010.

Dervos C.T., Mergos J.A., Skafidas P.D., Athanassopoulou M.D., Vassiliou P., Effect of water on permittivity of nanodielectrics exposed to the atmosphere, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 16 (6), art. no. 5361575, pp. 1558-1565, 2009.

Dervos C.T., Mergos J.A., Skafidas P., Athanassopoulou M.D., Vassiliou P., The effect of water on permittivity properties of nanodielectrics exposed to the atmosphere, 2008 IEEE International Conference on Dielectric Liquids, ICDL 2008, art. no. 4622504, 2008.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Taylor and Francis group 2003.
2. P. W. Atkins, J. D. Paula, Physical chemistry, Oxford University press, 2002.
3. R.M. German, Particle Packing Characteristics, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1989.
4. C.T. Dervos, E. Thirios, J. Novacovich, P.Vassiliou, P. Skafidas, Permittivity properties of thermally treated TiO<sub>2</sub>, Material Letters, Vol. 58, No. 9, pp.1502-7, 2004.
5. Χ.Π. Φτίκος, Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2005.
6. Wikipedia, the free Encyclopedia, Wikimedia Foundation. (<http://en.wikipedia.org>)
7. Π. Βασιλείου, Α. Ανδρεόπουλος, Υλικά: ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004.
8. A.M. Alper, High Temperature Oxides, Academic Press, 1970.
9. A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 32, No. 14, pp. R57-R70, 1999.
10. A. Priou, Ed. Dielectric Properties of Heterogeneous Materials, Progress in Electromagnetic Research (PIER), Vol. 6, Elsevier, New York, USA, 1992.
11. Κ. Καγκαράκης, Μαθήματα στα ηλεκτροτεχνικά υλικά - 1, Συμμετρία, Αθήνα, 1994.
12. Γ.Μ. Τσαγκάρης, Θέματα προχωρημένης φυσικοχημείας, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1993.
13. X.Z. Ding, X.H. Liu, Y.Z. He, Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders, Journal of Materials Science Letters, Vol. 15, No. 20, pp. 1789-91, 1996.
14. H. Zhang, J.F. Banfield, Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation, Journal of Materials Research, Vol. 15, No. 2, pp. 437-48, 2000.
15. H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, No. 15, pp. 3481-7, 2000.
16. T.B. Ghosh, S. Dhabai, A.K. Datta, On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, Journal of Applied Physics, Vol. 94, No. 7, pp. 4577-82, 2003.
17. H. Wang, Y. Wu, B.Q. Xu, Preparation and characterization of nanosized anatase TiO<sub>2</sub> cuboids for photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 59, No. 3-4, pp. 139-46, 2005.
18. M.R. Samarghandi, J. Nouri, A.R. Mesdaghinia, A.H. Mahvi, S. Nasserli, F. Vaezi, Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, International Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 4, No. 1, pp. 19-25, 2007.
19. H. Choi, D.D. Dionysiou, Environmental Applications of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films and Membranes, 2005 Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineering (AIChE), Cincinnati, Ohio, USA, October 2005, Paper No. 143i.
20. Z.-X. Lu, L. Zhou, Z.-L. Zhang, W.-L. Shi, Z.-X. Xie, H.-Y. Xie, D.-W. Pang, P. Shen, Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO<sub>2</sub> Thin Films, Langmuir, Vol. 19, No. 21, pp. 8765 -8, 2003.
21. R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, Quantum-sized PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap

- semiconductors, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, No. 12, pp. 3183-8, 1994.
22. J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, A. Zaban, Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 24, pp. 8106-18, 2004.
  23. C.K. Maiti, S.K. Samanta, G.K. Dalapati, S.K. Nandi, S. Chatterjee, Electrical characterization of TiO<sub>2</sub> gate oxides on strained-Si, *Microelectronic Engineering*, Vol. 72, No. 1-4, pp. 253-6, 2004.
  24. R. Paily, A. DasGupta, N. DasGupta, T. Ganguli, L.M. Kukreja, Effect of oxygen pressure and laser fluence during pulsed laser deposition of TiO<sub>2</sub> on MTOS (Metal-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si) capacitor characteristics, *Thin Solid Films*, Vol. 462-3, pp. 57-62, 2004.
  25. G.K. Mor, O.K. Varghese, C.A. Grimes, M.A. Carvalho, M.V. Pishko, A room-temperature TiO<sub>2</sub>-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination, *Journal of Materials Research*, Vol. 19, No. 2, pp 628-34, 2004.
  26. D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design*, Third Edition, CRC Press, 2005.
  27. W.E. Lee, *Ceramic Microstructures: Properties Control by Processing*, Kluwer Academic, 1994.
  28. A.M. Alper, *High Temperature Oxides*, Academic Press, 1970.
  29. D.R. Uhlmann, W.D. Kingery, H.K. Bowen, *Introduction to ceramics*, Second Edition, Wiley, 1976.
  30. L.L. Hench, J.K. West, *Chemical Processing of Advanced Materials*, Wiley, 1992.
  31. Alumina Powder, Reade Advanced Materials. ([www.reade.com/Products/Oxides/alumina.html](http://www.reade.com/Products/Oxides/alumina.html))
  32. D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, 76th Edition, CRC Press, 1995.
  33. Lithium – Discovery, Occurrence, Properties, Production and Applications of Lithium, *The A to Z of Materials*. (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3503>)
  34. Nabertherm furnaces operating manual, Nabertherm GmbH, Germany, 2005.
  35. Nabertherm Controller B 170 (MB 1) operating manual, Nabertherm GmbH, Germany, 2004.
  36. R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 5, pp. 760-2, 1957.
  37. HP 4284A Precision LCR Meter Operation Manual, HP Part No. 04284-90020, Hewlett Packard Company, Japan, 1996.
  38. HP 16451B Dielectric Test Fixture Operation and Service Manual', HP Part No. 16451-90050, Hewlett Packard Company, Japan, 1993.
  39. J.F. Banfield, D.R. Veblen and D.J. Smith: *Am. Mineral* Vol.76 (1991), p.343
  40. C.T. Dervos, E. Thirios, J. Novacovich, P. Vassiliou and P. Skafidas: *Mater. Lett.* Vol.58, p.1502, 2004.
  41. G. Madras, B.J. Mc Coy and A. Navrotsky: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.90, p.250, 2007.
  42. J. Musil, V. Šatava, R. Čerstvý, P. Zeman and T. Tölg: *Surf.Coat.Tech.* Vol.202, p.6064, 2008.

43. B. Grzmil, M. Rabe, B. Kic and K. Lubkowski: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.46, p.1018, 2007.
44. Ed.D.R. Lide: *CRC handbook of phys. and chem.*, 76th Edn. New York: CRC Press, 1995.
45. G. Izquierdo and A.R.West: *Mater. Res. Bul.* Vol.15, p.1655, 1980.
46. J.C. Mikkelsen: *J. Cryst. Growth* Vol.47, p.659, 1979.
47. H. Kleykamp: *Fusion Eng. Des.* Vol.61-62, p.361, 2002.
48. D.D. Denton, C.N. Ho, S.G. He, A solid-state relative humidity measurement system, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, Vol. 39, No. 3, pp. 508-11, (1990).
49. L. Stormbom, Capacitive humidity sensor construction and method for manufacturing the sensor, U.S. Patent No. 5075816, 1991.
50. T. Nomura, K. Oofuchi, T. Yasuda, S. Furukawa, SAW humidity sensor using dielectric hygroscopic polymer film, *Proceedings of 1994 IEEE Ultrasonics Symposium*, Vol. 1, pp. 503-6, 1-4 November 1994.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πολυμερή μονωτικά υλικά (BOPP)

Η ανάγκη για ηλεκτρομονωτικά υλικά με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και χαμηλές απώλειες είναι από τα ζητούμενα τόσο στην τεχνολογία της μικροηλεκτρονικής για κατασκευές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων υπερ-υψηλής πυκνότητας δόμησης που εμπεριέχουν δομές MOSFET, όσο και σε κατασκευές πυκνωτών ισχύος ξηρού τύπου, μέσης (20kV) και υψηλής τάσης (150kV). Σε αυτά τα πλαίσια έγινε προσπάθεια να μελετηθούν οι διηλεκτρικές ιδιότητες του διαξονικά προσανατολισμένου πολυπροπυλενίου (BOPP) μετά από επαναλαμβανόμενη έκθεση σε περιβάλλον υπεριωδών ακτινών (UV) και υγρασίας. Κατασκευάστηκε μια μεμβράνη διαξονικά προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο (BOPP), συνολικού πάχους 40  $\mu\text{m}$ , με εκβολή σε μήτρα επίπεδης σχισμής και με έκταση (τέντωμα) κατά μήκος, θέρμανση και έκταση κατά πλάτος με την βοήθεια ειδικού πλαισίου έκτασης (tenter process).

Για την μελέτη και την αξιολόγηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη υλικών εφαρμόστηκε η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η μέθοδος συνίσταται στη μέτρηση της χωρητικότητας και αγωγιμότητας δοκιμίου του υπό μελέτη υλικού στο φάσμα συχνοτήτων. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του υλικού, παρέχοντας πληροφορίες για τους όποιους μηχανισμούς πολώσεως ή χαλάρωσης αναπτύσσονται στο υλικό σε κάθε συχνότητα. Έτσι διευκολύνεται η αξιολόγηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του, ενώ ο υπολογισμός του συντελεστή απωλειών ( $\tan\delta$ ) επιτρέπει την επιλογή του υλικού αυτού με τις ελάχιστες απώλειες στην περιοχή συχνοτήτων που ενδιαφέρει.

### 4.1 Γενικά στοιχεία του πολυπροπυλενίου

Το πολυπροπυλένιο ανήκει στην ομάδα των πολυολεφινών. Άλλα πολυμερή της ομάδας αυτή είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβουτυλένιο (PB), το πολυμεθυλοπεντένιο (PMP), το συμπολυμερές αιθυλενίου - οξικού βινυλίου (EVA) και τα ιοντομερή. Τα πολυμερή υδρογονανθράκων με χαμηλή σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι τα πολυιμίδια, polynorbornenes, benzocyclobutene και πολύ{τετραφθοροαιθυλένιο} (PTFE). Τα πολυμερή πυριτίου με χαμηλή σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι τα hydrogen-silsesquioxane (HSQ) [4] και methyl-silsesquioxane (MSQ) [5]. Ο Πίνακας 1 συνοψίζει τα στερεά διηλεκτρικά υλικά που

εμφανίζουν χαμηλή τιμή σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς και παρέχει τα προτιμητέα συστήματα ομοιοπολικής σύνδεσης μεταξύ των ατόμων ούτως ώστε να επιτυγχάνονται μειωμένες πολωσιμότητες.

**Πίνακας 1** Διηλεκτρικά με χαμηλή σχετική διηλεκτρική σταθερά και μειωμένες δυνατότητες πόλωσης μεταξύ διαφορετικών συστημάτων χημικών δεσμών [7,8,9].

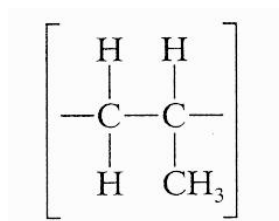
<b>Solid dielectric material</b>		<b>Dielectric constant</b>							
<b>Low-k</b>		<b><math>4.0 \leq \kappa' \leq 2.0</math></b>							
	SiO <sub>2</sub>	3.9-4.5							
Φθοριούχο οξείδιο του πυριτίου (FSG)	(Παράγωγο οξειδίου SiOF)	3.2-4.0							
Diamond-like carbon (DLC)	(Παράγωγο οξειδίου SiOC)	2.7-3.4							
Black Diamond	(Παράγωγο οξειδίου SiCOH)	2.7-3.3							
Fluorinated DLC	(Παράγωγο οξειδίου SiOCF)	2.4-2.8							
Υδροσιλσεσκιοζάνιο (HSQ)	(Ανόργανο πολυμερές πυριτικής βάσης)	2.9-3.2							
Μεθυλσιλσεσκιοζάνιο (MSQ)	(Ανόργανο πολυμερές πυριτικής βάσης)	2.6-2.8							
Polyimides	(Οργανικό πολυμερές)	3.1-3.4							
Fluorinated Polyimides	(Οργανικό πολυμερές)	2.5-2.9							
B-staged polymer (CYCLOTENE™)	(Organosiloxane συμπολυμερές)	2.6-2.7							
B-staged polymer (SiLK™)	(Οργανικό πολυμερές)	2.6-2.8							
Poly (arylene ether) (PAE)	(Πολυαρωματικός αιθέρας)	2.6-2.8							
Parylene-F	(Πολυαρωματικό προϊόν)	2.4-2.5							
<b>Ultra Low-k</b>		<b><math>2.0 \leq \kappa' \leq 1.0</math></b>							
PTFE (Teflon-AF or microemulsion)	(Οργανικό πολυμερές)	1.9-2.1							
Silica aerogels	(Υψηλού πορώδους παράγωγο οξειδίου)	1.1-2.2							
Silica xerogels	(Υψηλού πορώδους παράγωγο οξειδίου)	1.5-2.2							
Πορώδες HSQ, MSQ, and PAE	(Υψηλού πορώδους πολυμερή)	1.8-2.2							
Πορώδες SiLK	(Highly porous aromatic polymer)	1.5-2.0							
<b>Bonding system</b>	<b>C-C</b>	<b>C-F</b>	<b>C-O</b>	<b>C-H</b>	<b>O-H</b>	<b>C=O</b>	<b>C=C</b>	<b>C≡C</b>	<b>C≡N</b>
<b>Polarizability ( Å )</b>	<b>0.53</b>	<b>0.56</b>	<b>0.58</b>	<b>0.65</b>	<b>0.71</b>	<b>1.02</b>	<b>1.64</b>	<b>2.04</b>	<b>2.24</b>

Από όλα τα συμπαγή ηλεκτρομονωτικά υλικά το πολυ- {τετραφθοροαιθυλένιο} (PTFE) εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή σχετικής

διηλεκτρικής σταθεράς  $k' = 1.9 - 2.1$  και καμία από τις τρέχουσες χημικές προσεγγίσεις δεν αναμένεται να επιτύχει τιμές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς χαμηλότερης από αυτή (στα συμπαγή- ομογενή υλικά). Επιπλέον, τα άτομα του φθορίου μπορούν να προσβάλουν χημικά των μέταλλα όπως Cu, Al, Ta, Ti και σχηματίζοντας ασταθείς φθοριούχες μεταλλικές ενώσεις (π.χ.  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{F}_3$ ,  $\text{TaF}_2$ ,  $\text{TiF}_3$ ) στην κοινή επιφάνεια μετάλλου- διηλεκτρικού, επιφέροντας την απώλεια συνάφειας [9]. Αυτός ο εκφυλιστικός μηχανισμός παραμένει, το κύριο εμπόδιο εφαρμογής επιμεταλλώσεων χαλκού πολυστρωματικών δομών ανάμεσα σε ηλεκτρομονωτικά υλικά χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς που εμπεριέχουν φθόριο.

Τα πολυπροπυλένια (PP) είναι ημιδιαφανή και άσπρα σε χρώμα, με μεγάλη αποδοχή χρώματος. Η μέθοδος παραγωγής ωθεί τα μόρια να κρυσταλλώνονται σε συμπαγή συσσωματώματα που τα καθιστούν τα πλέον ανθεκτικά από όλα τα άλλα μέλη των πολυολεφινών. Διαμορφώνονται ευκόλως σε μια ποικιλία προϊόντων και υπάρχουν σε πολλές διαβαθμίσεις καθώς επίσης ως συμπολυμερή. Τα PP έχουν μικρή πυκνότητα 0,90 και χαμηλό κόστος, αντοχή, ακαμψία και καλά χαρακτηριστικά κόπωσης, χημικής αντοχής και θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Η πολύ καλή αντίστασή τους στην κόπωση επιτρέπει τη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές και αυτό είναι σημαντικό. Όπως όλες οι άλλες πολυολεφίνες τα PP έχουν πολύ μεγάλη αντοχή στο νερό και στα υδατικά διαλύματα όπως διαλυμάτων αλάτων και οξέων που είναι καταστρεπτικά για τα μέταλλα. Έχουν επίσης αντοχή σε οργανικά διαλύματα και σε αλκαλικά.

Το PP μπορεί να φέρει μικρά φορτία για πολύ χρόνο αλλά δεν αντέχει πολύ σε συνθήκες ερπυσμού. Η αντοχή του, η ακαμψία του, η αντίσταση σε θερμότητα και η διαστατική σταθερότητα του αυξάνονται σημαντικά με την ενίσχυση από υαλώδη νήματα. Επίσης έχει μικρή αντοχή σε κρούση αλλά με συμπολυμερισμό αυτό το μειονέκτημα εξαλείφεται.



**Σχήμα 4.1** Μόριο πολυπροπυλενίου

## 4.2 Χαρακτηριστικά πολυπροπυλενίου ως ηλεκτρικού μονωτικού.

Οι πυκνωτές επιμεταλλωμένου διηλεκτρικού υμενίου αποτελούν σήμερα, για τις περισσότερες εφαρμογές, την βέλτιστη επιλογή, κυρίως λόγω της εξαιρετικής πυκνότητας ισχύος τους, ως προς όγκο και ως προς βάρος, και της υψηλής αξιοπιστίας τους. [1]

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά που ενδιαφέρουν για υμένια πολυμερούς προοριζόμενα για διηλεκτρικές εφαρμογές.

Πίνακας 2

Plastic film	$\epsilon$	Maximum operating temperature [°C]	Voltage Breakdown [V/ $\mu\text{m}$ ]	Dissipat. Factor % 1kHz	Energy density [J/cc]
Polypropylene (PP)	2.2	105	640	<0.02	1-1.2
Polyester (PET)	3.3	125	570	<0.5	1-1.5
Polycarbonate (PC)	2.8	125	528	<0.15	0.5-1
Polyvinylidene-fluoride (PVDF)	12	125	590	<1.8	2.4
Polyethylene-naphlate (PEN)	3.2	125	550	<0.15	1-1.5
Polyphenylene-sulfide (PPS)	3.0	200	550	<0.03	1-1.5

Σε γραμμικά διηλεκτρικά μέσα η πυκνότητα ενέργειας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$W = \frac{1}{2} \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E$$

όπου E η πεδιακή ένταση μεταξύ των ηλεκτροδίων,  $\epsilon$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού και  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

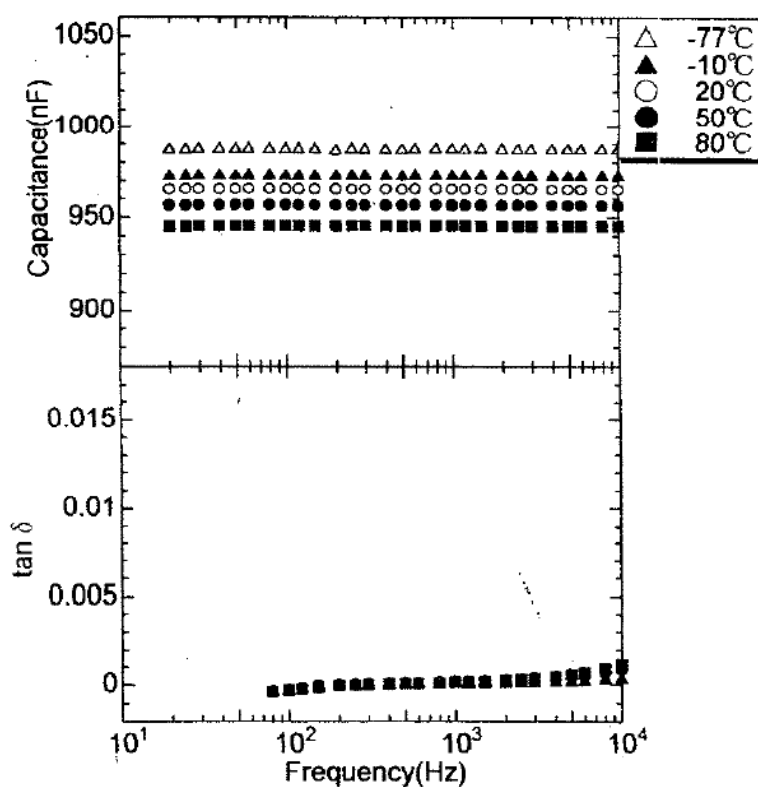
Για την αύξηση της πυκνότητας ισχύος αντενδείκνυται η επιλογή υλικών με υψηλή σχετική διηλεκτρική σταθερά, καθώς αυτή συνοδεύεται από αυξημένη ισοδύναμη αντίσταση σειράς, και συνεπώς αυξημένες απώλειες αλλά και θερμική καταπόνηση του υλικού [1].

Η ισοδύναμη αντίσταση σειράς, στην περίπτωση που η εκφόρτιση του πυκνωτή είναι ταλαντωτική, υπολογίζεται ως

$$ESR = R_s + \frac{2 \cdot D}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C}$$

όπου  $R_s$  η ισοδύναμος αντίσταση των ηλεκτροδίων του πυκνωτή,  $D$  ο συντελεστής απωλειών,  $f$  η συχνότητα της ταλαντωτικής εκφορτίσης και  $C$  η χωρητικότητα του πυκνωτή.

Είναι προφανές ότι για πυκνωτή με δεδομένη απαίτηση χωρητικότητας και διαμόρφωση ηλεκτροδίων, προτιμάται το υλικό με τον μικρότερο συντελεστή απωλειών. Το πολυπροπυλένιο, πέραν του ότι είναι το φθηνότερο πολυμερές διηλεκτρικό υλικό για την παραγωγή υμενίων, παρουσιάζει πολύ χαμηλό συντελεστή απωλειών και χαμηλή ισοδύναμο αντίσταση σειράς, λόγω της επαναλήψης της ομάδος προπυλενίου στην αλυσίδα του, που έχει ως συνέπεια τα μόριά του να μην περιέχουν πολικές ομάδες. Στο Σχήμα 4.2 δίδεται ο συντελεστής απωλειών ( $\tan\delta$ ) και η χωρητικότητα ( $C$ ) του πολυπροπυλενίου για διάφορες θερμοκρασίες.



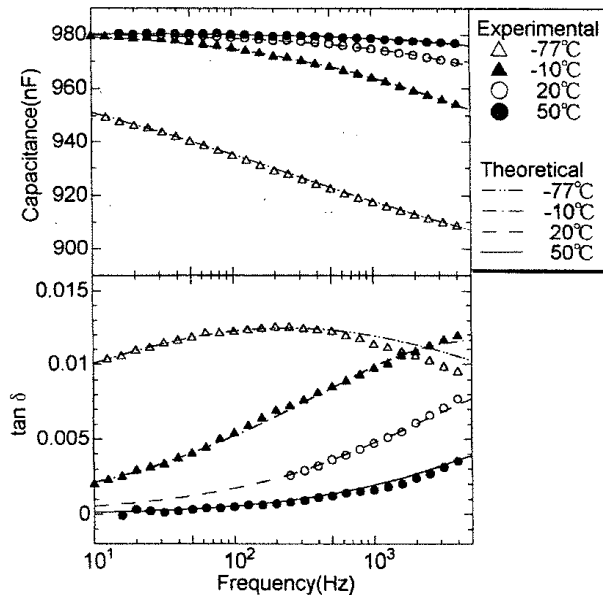
**Σχήμα 4.2** Ο συντελεστής απωλειών ( $\tan\delta$ ) και η χωρητικότητα ( $C$ ) του πολυπροπυλενίου για διάφορες θερμοκρασίες [2].

Είναι σαφές ότι για το PP ο συντελεστής απωλειών μεταβάλλεται ελάχιστα, τόσο ως προς τη συχνότητα όσο και ως προς τη θερμοκρασία, διατηρώντας ιδιαίτερες χαμηλές τιμές. Επίσης η απουσία χαρακτηριστικών «αιχμών» σε κάποια θερμοκρασία, υποστηρίζει το χαρακτηρισμό του πολυπροπυλενίου ως μη πολικού

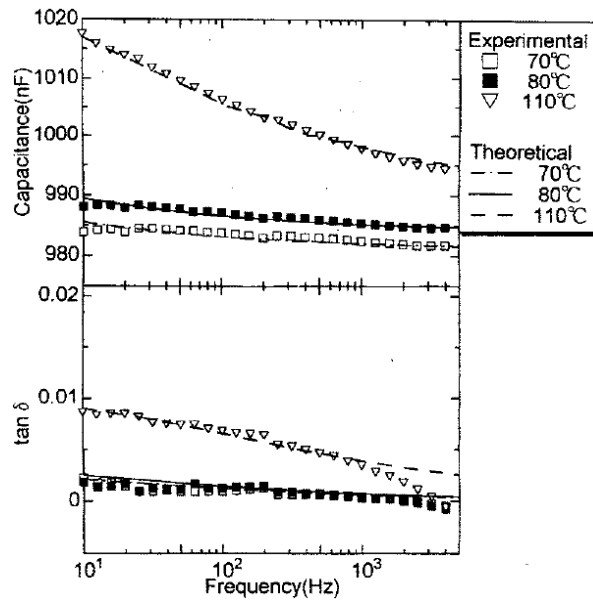
υλικού. Όσον αφορά τη χωρητικότητα, η μείωσή της με τη θερμοκρασία αποδίδεται κυρίως σε διαστολή του δοκιμίου με την αύξηση της θερμοκρασίας. [2]

Στη συνέχεια ακολουθεί η αναφορά σε δυο άλλα πολυμερή και η σύγκριση τους με το PP.

- **Ο πολυεστέρας (PET)** παρουσιάζει σχετικά χαμηλή σχετική διηλεκτρική σταθερά και μπορεί να διαμορφωθεί σε υμένα πάχους που είναι μικρότερα των 3  $\mu\text{m}$ . Το βασικότερο μειονέκτημά του είναι ο υψηλός συντελεστής απωλειών, ο οποίος αυξάνει με την αύξηση της συχνότητας, ενώ, σε αντίθεση με το PP, εξαρτάται εντόνα και από τη θερμοκρασία. Επίσης κρίνεται ακατάλληλος για εφαρμογές που απαιτούνται συχνά επαναλαμβανόμενοι παλμοί ισχύος [1].



**Σχήμα 4.2** Εξάρτηση συντελεστή απωλειών και χωρητικότητας πυκνωτή PET με ηλεκτρόδιο Al σε χαμηλές θερμοκρασίες [2].



**Σχήμα 4.3** Εξάρτηση συντελεστή απωλειών και χωρητικότητας πυκνωτή PET με ηλεκτρόδιο Al σε υψηλές θερμοκρασίες [2].

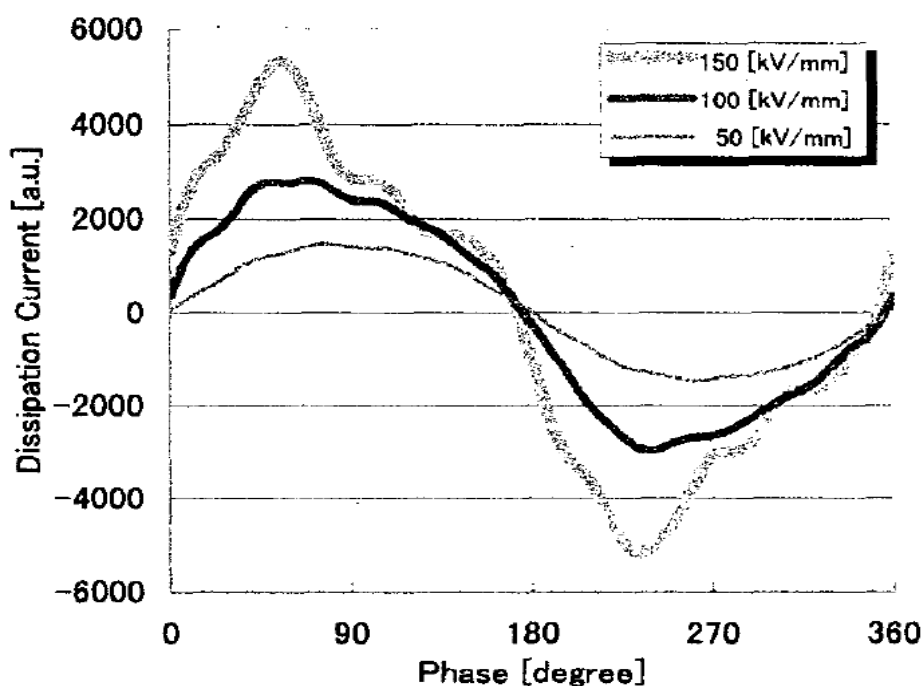
Από τα παραπάνω σχήματα είναι σαφής και η έντονη μεταβολή της χωρητικότητας του πυκνωτή πολυεστέρα, η οποία αποδίδεται στις θερμοκρασίες κάτω της θερμοκρασίας υαλώσεως ( $80^{\circ}\text{C}$ ) στην τυχαία κίνηση Brown των άκρων των αλυσίδων, σε υψηλότερες δε θερμοκρασίες στην κίνηση Brown των ιδίων των αλυσίδων [2].

- Το **φθορίδιο του πολυβινυλιδίου (PVDF)** παρουσιάζει υψηλή σχετική διηλεκτρική σταθερά, η οποία, όπως συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, οδηγεί σε αυξημένη αντίσταση σειράς. Βασικότερα μειονεκτήματα είναι ακόμη η μεταβολή, και δη μη γραμμική, της χωρητικότητας σε συνάρτηση με την τάση και την συχνότητα, η χαμηλή διηλεκτρική αντοχή, το υψηλό ρεύμα διαρροής και οι κακές μηχανικές ιδιότητες. [1]

Το βασικό πλεονέκτημα του πολυπροπυλενίου, και ιδίως του προς δύο διευθύνσεις προσανατολισμένου πολυπροπυλενίου (BOPP), το οποίο το καθιστά ιδανικό για χρήση ως διηλεκτρικό πυκνωτών είναι η υψηλή του διηλεκτρική αντοχή, η οποία και επιτρέπει τη λειτουργία του υπό υψηλή πεδιακή ένταση.

Κατά την εφαρμογή υψηλής εναλλασσόμενης πεδιακής έντασης στο υμένιο BOPP παρατηρείται παραμόρφωση, εντονότερη με την αύξηση της έντασης, της

κυματομορφής του ρεύματος απωλειών. Μάλιστα, παρατηρείται και αύξηση του χωρητικού συντελεστή του ρεύματος απωλειών. Τα φαινόμενα αυτά αποδίδονται σε σχηματισμό χωρικών φορτίων πλησίον των ηλεκτροδίων. Τα χωρικά αυτά φορτία συμπεριφέρονται τόσο ως ομοπολικά όσο και ως ετεροπολικά φορτία εξαιτίας της εναλλαγής της πολικότητας της πεδιακής εντάσης [3].

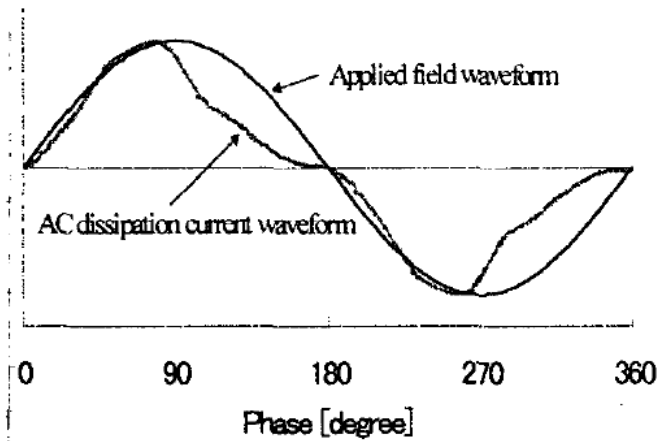


**Σχήμα 4.4** Κυματομορφή ρεύματος απωλειών για διαφορετικές τιμές της πεδιακής εντάσης, σε θερμοκρασία δωματίου, κατά τη διάρκεια ενός πλήρους κύκλου [3].

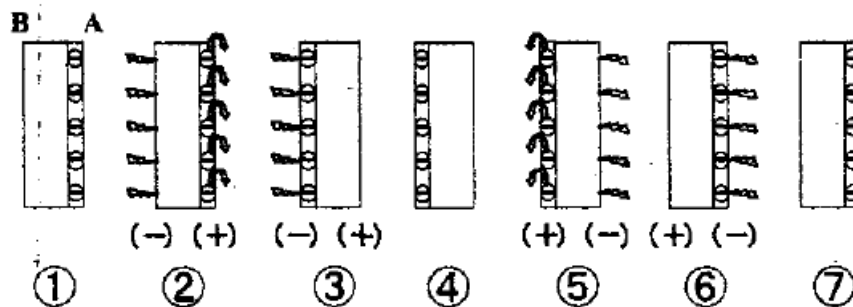
Είναι σαφές ότι, ενώ για χαμηλές τιμές πεδιακής εντάσεως η κυματομορφή του ρεύματος απωλειών είναι σχεδόν ημιτονική, όσο αυξάνει η πεδιακή ένταση, αυξάνει και η παραμόρφωση της κυματομορφής, με εμφάνιση κορυφής στο πρώτο και τρίτο τέταρτο του κύκλου και ελαφρά μετατόπιση φάσεως της κυματομορφής προς τα δεξιά. Η σχέση μεταξύ της κυματομορφής του ρεύματος απωλειών και του σχηματισμού χωρικών φορτίων αποδίδεται ποιοτικά στο Σχήμα 4.5.



## Κυματομορφή εφαρμοζόμενου πεδίου και ρεύματος απωλειών



### Εσωτερικό του δοκιμίου



**Σχήμα 4.5** Κυματομορφή εφαρμοζόμενου πεδίου και ρεύματος απωλειών, σε συνδυασμό με εκτίμηση σχηματισμού χωρικών φορτίων [3].

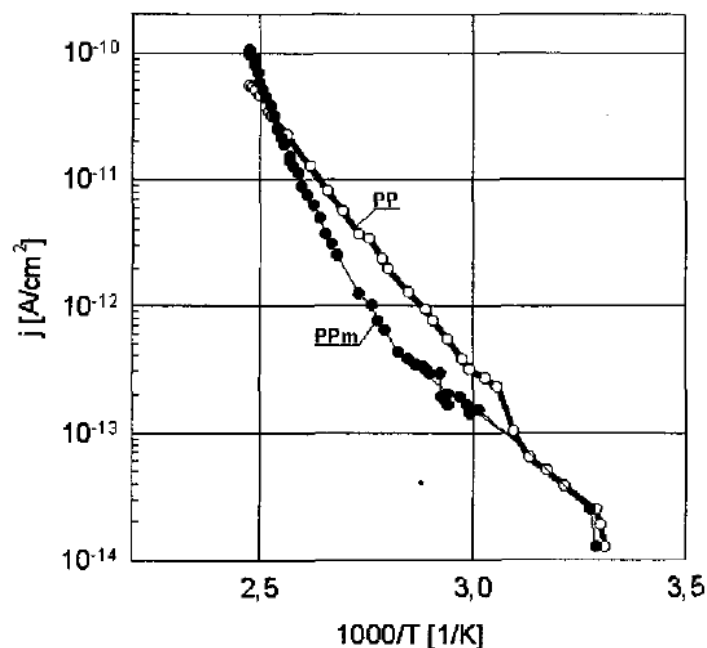
Κατά την προηγούμενη ημιπερίοδο σχηματίζεται «ομοπολικό» φορτίο πλησίον του ηλεκτροδίου A, το οποίο στη συνέχεια, λόγω της αλλαγής της πολικότητας του πεδίου, μετατρέπεται σε «ετεροπολικό», (1). Στο πρώτο τέταρτο της περιόδου, το «ετεροπολικό» φορτίο προσλαμβάνεται από το ηλεκτρόδιο A, ταυτόχρονα με την «έγχυση» «ομοπολικών» φορτίων στο ηλεκτρόδιο B, (2) και (3). Η πρόσληψη φορτίων από το ένα ηλεκτρόδιο με ταυτόχρονη έγχυση από το άλλο οδηγεί σε εμφάνιση κορυφής στην κυματομορφή του ρεύματος απωλειών. Στη συνέχεια το σχηματισθέν- λόγω της εγγύσεως- χωρικό «ομοπολικό» φορτίο, αποτρέπει την περαιτέρω «έγχυση» φορτίων από το ηλεκτρόδιο B, με συνέπεια τη «συμπίεση» της κυματομορφής του ρεύματος απωλειών. Η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται αντιστρόφως κατά την επόμενη ημιπερίοδο. [3]

Με την αύξηση της πεδιακής εντάσης, αυξάνεται η ενέργεια των φορέων εντός του υλικού οι οποίοι κινούνται μεταξύ βαθέων ενεργειακών σταθμών στον όγκο του υλικού και συνεπώς και η πιθανότητα μεταβάσης σε άλλη ενεργειακή στάθμη

(hopping conduction), και συνεπώς και η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το υλικό. Μετά από κάποια τιμή πεδιακής εντάσεως η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος είναι εκθετική και τελικά οδηγεί σε θερμική κατάρρευση του υλικού. Η πεδιακή ένταση στην οποία το υλικό μεταβαίνει από γραμμική σε εκθετική αύξηση της πυκνότητας του διαρρέοντος ρεύματος είναι συνεπώς χαρακτηριστική τόσο των απωλειών τις οποίες θα παρουσιάσει το υλικό κατά τη λειτουργία του υπό ισχυρή πεδιακή ένταση, όσο και της πεδιακής έντασης στην οποία σημειώνεται κατάρρευση.

Χαρακτηριστικό της υπεροχής του BOPP είναι το γεγονός ότι η πεδιακή ένταση μεταβάσης από γραμμική σε μη γραμμική μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος είναι 73 V/μm για το πολυστυρένιο, 99 V/μm για το παραχθέν δια της μεθόδου φουσαλίδος BOPP και 152 V/μm για το παραχθέν δια της μεθόδου εφελκυσμού BOPP. Οι αντίστοιχες τιμές διηλεκτρικής αντοχής είναι 500 V/μm, 550 V/μm και 680 V/μm για ενεργό επιφάνεια δείγματος  $8 \text{ cm}^2$ . [4]

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η αγωγιμότητα δια μεταβάσεως σε βαθιές ενεργειακές στάθμες (hopping conduction) ιόντων τα οποία βρίσκονται στις άμορφες περιοχές του BOPP είναι θερμικώς διεγερόμενη, όπως φαίνεται και στα παρακάτω σχήματα, όπου δίδεται η επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για υμένιο πολυπροπυλενίου πριν και κατόπιν επικαλύψεώς του με πολυμερές. [5]

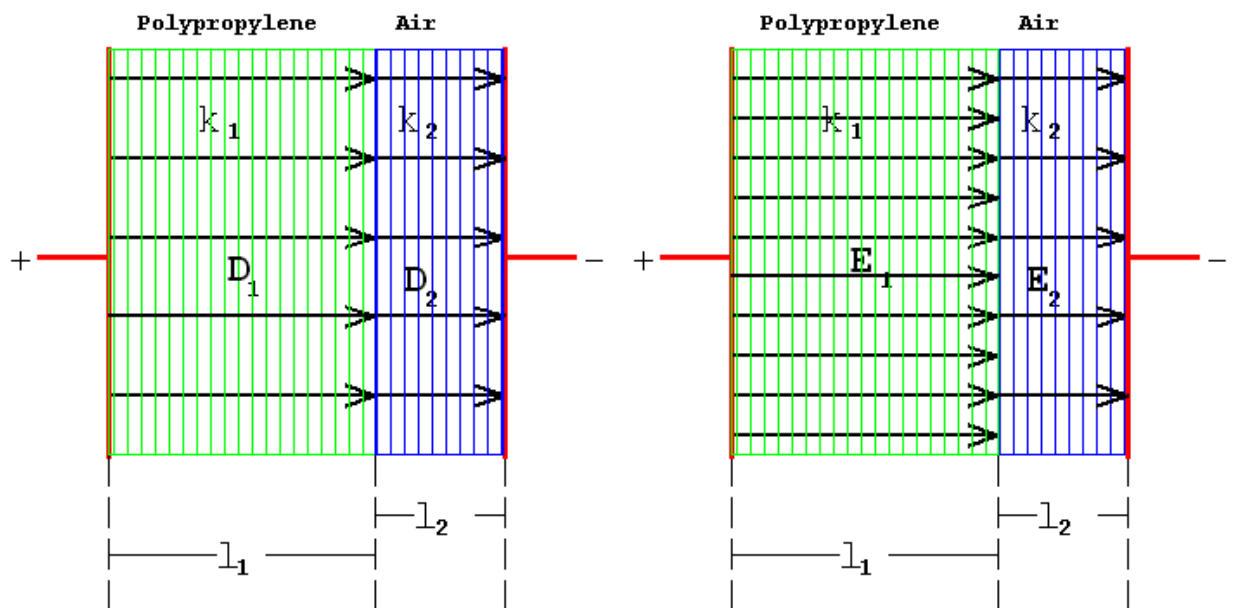


**Σχήμα 4.6** Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει αντιστρόφου θερμοκρασίας πολυπροπυλενίου πριν (PP) και μετά (PPm) επεξεργασίας επικαλύψεως με

πολυμερές [5].

Κατά την παραγωγή BOPP με τη μέθοδο φυσαλίδας, διαμορφώνεται δια πεπιεσμένου αέρος μία φυσαλίδα από το υλικό διαμέτρου 2 m και ύψους 10 m, η οποία και διαχωρίζεται όπως σχηματιστούν 2 υμένια. Με τη μέθοδο εφελκυσμού, υμένιο BOPP πάχους περίπου 40 φορές μεγαλύτερου του επιθυμητού, εκτείνεται προς δύο κάθετες διευθύνσεις στο εξαπλάσιο περίπου των αρχικών διαστάσεων του. Η μέθοδος φυσαλίδας είναι φθηνότερη και το BOPP παράγεται ταχέως. Εντούτοις η κρυσταλλικότητα του παραγομένου υμενίου είναι μικρότερη και συνεπώς και η διηλεκτρική του αντοχή, το δε ελάχιστο πάχος του είναι 10  $\mu\text{m}$ . Η μέθοδος εφελκυσμού, παρότι ακριβότερη και βραδύτερη, αποδίδει υψηλότερης κρυσταλλικότητας προϊόν, με υψηλότερη διηλεκτρική αντοχή και ελάχιστο πάχος 3  $\mu\text{m}$ . [4]

Οι άμορφες περιοχές του BOPP δεν είναι αμελητέες καθώς η κρυσταλλικότητα του είναι της τάξεως του 60 τοις εκατό. [6] Οι περιοχές αυτές υλικού συνιστούν κενό όγκο ο οποίος πληρούται ατμοσφαιρικού αέρος και, ένεκα της κακής συνεργασίας στερεού με αέριο μονωτικό, αποτελούν περιοχές μειωμένης διηλεκτρικής αντοχής. Το υλικό με τη μικρότερη σχετική διηλεκτρική σταθερά, εν προκειμένω ο αέρας, είναι εκείνο το οποίο υφίσταται τη μεγαλύτερη καταπόνηση, με αποτέλεσμα να αυξάνει η πιθανότητα διασπάσεως. [7]



**Σχήμα 4.7** Συνεργασία στερεού μονωτικού με ατμοσφαιρικό αέρα υπό ομογενές πεδίο [7].

Για τα δύο μονωτικά του σχήματος ισχύει:

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_2 \Leftrightarrow \varepsilon_1 \vec{E}_1 = \varepsilon_2 \vec{E}_2 \Leftrightarrow \varepsilon_{r1} \vec{E}_1 = \varepsilon_{r2} \vec{E}_2 \quad (\alpha)$$

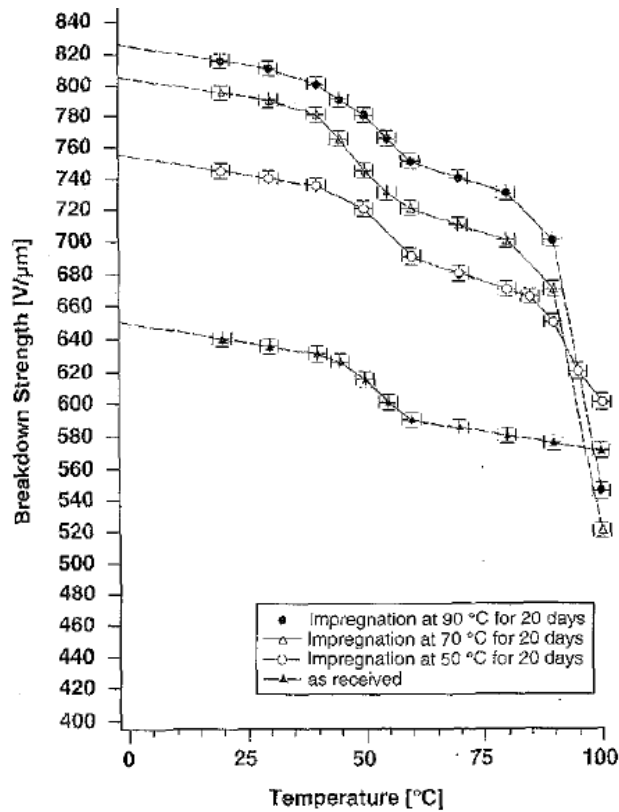
Λόγω ομογενούς πεδίου ισχύει:

$$U = E_1 l_1 + E_2 l_2 = E_2 \frac{\varepsilon_2 l_1 + \varepsilon_1 l_2}{\varepsilon_1} \Leftrightarrow$$

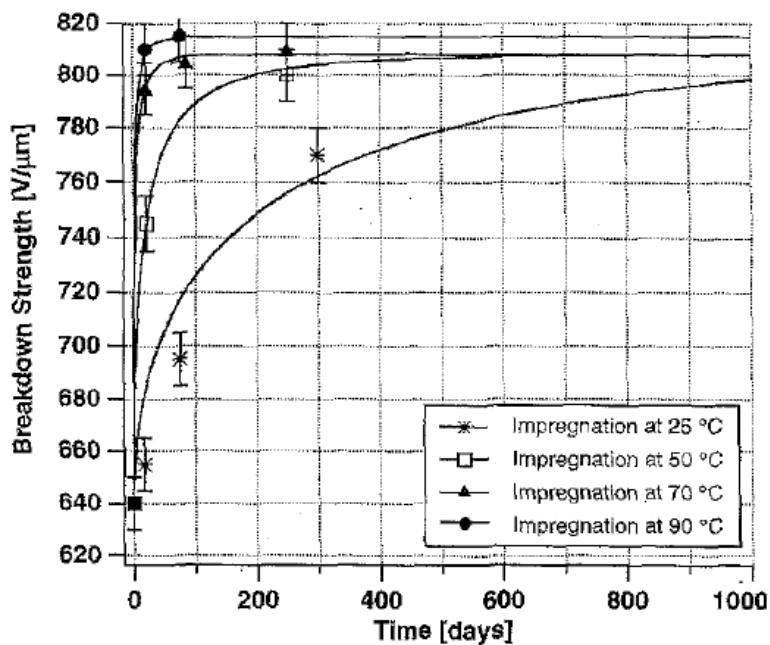
$$E_2 = \frac{U \varepsilon_1}{\varepsilon_1 l_2 + \varepsilon_2 l_1} = \frac{U \varepsilon_{r1}}{\varepsilon_{r1} l_2 + \varepsilon_{r2} l_1} \stackrel{(a)}{\Rightarrow}$$

$$E_1 = \frac{U \varepsilon_2}{\varepsilon_1 l_2 + \varepsilon_2 l_1} = \frac{U \varepsilon_{r2}}{\varepsilon_{r1} l_2 + \varepsilon_{r2} l_1}$$

Για το λόγο αυτό τα υμένια εμποτίζονται με μονωτικό έλαιο, το οποίο διαχέεται στις άμορφες περιοχές του υλικού. Σημαντικό είναι ότι το υμένιο παρουσιάζει ασήμαντη διόγκωση λόγω του εμποτισμού, με τη μεταβολή της μάζας του να είναι της τάξεως του 10 %. Έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά ότι ο εμποτισμός του υλικού πρέπει να είναι ο πληρέστερος δυνατός, το δε πληρωτικό μέσο να συνεργάζεται καλά με το πολυπροπυλένιο, προς επίτευξη της μεγίστης διηλεκτρικής αντοχής. Η πληρότητα του εμποτισμού εξαρτάται τόσο από τη διάρκειά του όσο και από τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται. [6] Τα χρησιμοποιούμενα έλαια ως πληρωτικά μέσα ποικίλουν : monoizopropyl biphenyl (MIPB), phenyl xylylethane (PXE), benzyl neocaprata (BNC), και M/DBT (μείγμα mono και dibenzyl toluene). Εν γένει η συνεργασία τους με το πολυπροπυλένιο δεν διαφέρει, εξαρτάται δε από τα χαρακτηριστικά του υμενίου, με την κρυσταλλικότητα και τον προσανατολισμό των μορίων στο υλικό να παίζουν σημαντικό ρόλο [5].

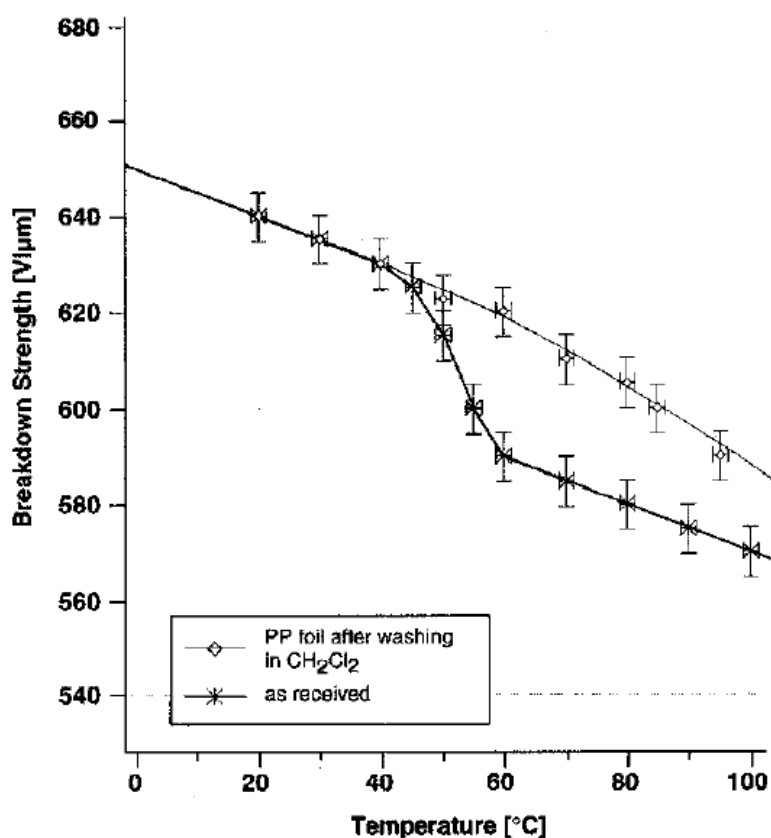


**Σχήμα 4.8** Αύξηση διηλεκτρικής αντοχής πολυπροπυλενίου εμποτισθέντος με μονωτικό έλαιο. Εμφανώς η αυξημένη θερμοκρασία εμποτισμού βελτιώνει τον εμποτισμό και συνεπώς τη διηλεκτρική αντοχή



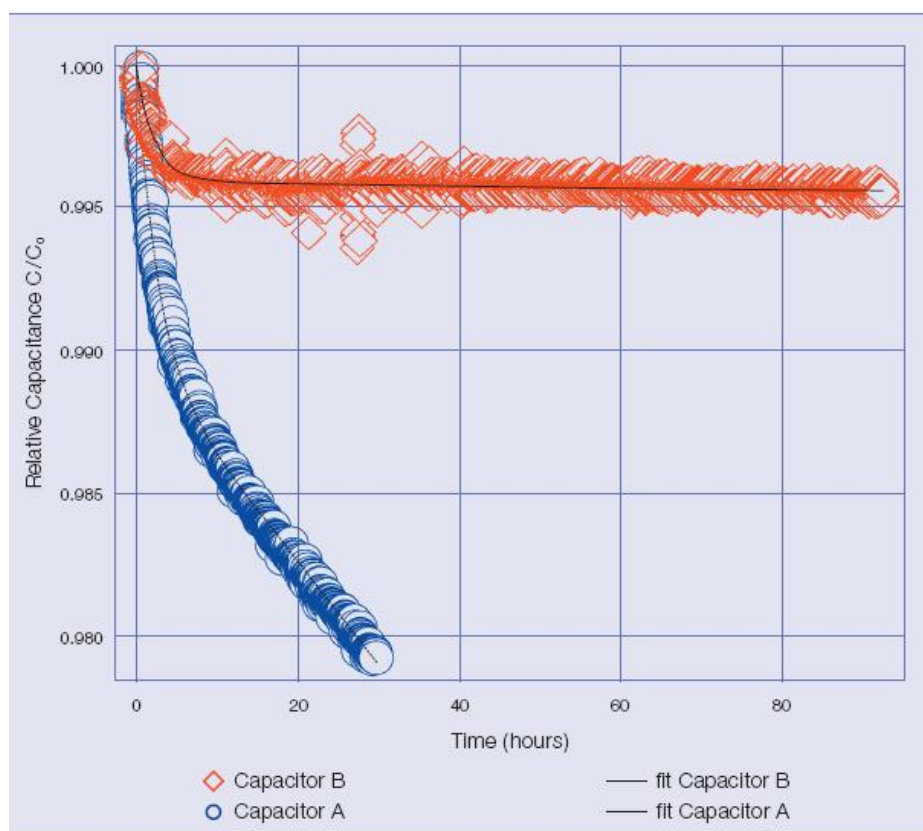
**Σχήμα 4.9** Χρόνος εμποτισμού προς επίτευξη μεγίστης διηλεκτρικής αντοχής σε διάφορες θερμοκρασίες. Με πλήρη εμποτισμό επετεύχθη διηλεκτρική αντοχή 810 V/μm [6].

Κατά τη διαμόρφωση υμενίων BOPP προστίθενται μικρές ποσότητες υλικών προς βελτίωση της παραγωγής και των ιδιοτήτων του υλικού, όπως αντιοξειδωτικά. Επίσης παραμένουν στο υλικό ίχνη καταλυτών πολυμερισμού. Τα συστατικά αυτά, ορισμένα εκ των οποίων είναι ιονικά, όπως το αλουμίνιο, το τιτάνιο, το πυρίτιο και το χλώριο, συγκεντρώνονται στις άμορφες περιοχές του υλικού με αποτέλεσμα να διαλύονται στο έλαιο εμποτισμού. Κατά συνέπεια αφενός μειώνουν σε σημαντικό βαθμό τη διηλεκτρική αντοχή του υλικού, αφετέρου αυξάνουν τις διηλεκτρικές απώλειες. Μάλιστα κατά τον εμποτισμό του υμενίου με έλαιο, τα υλικά αυτά διαλύονται στο έλαιο, με αποτέλεσμα να μειώνουν τη διηλεκτρική του αντοχή [6], [8], [5]. Η επίδραση των εν λόγω προσμίξεων φαίνεται χαρακτηριστικώς στο σχήμα παρακάτω: κατόπιν καθαρισμού με διχλωρομεθάνιο ( $CH_2Cl_2$ ) το πολυπροπυλένιο δεν παρουσιάζει χαρακτηριστική απότομη μείωση στη διηλεκτρική του αντοχή πέραν κάποιας θερμοκρασία [6].



**Σχήμα 4.10** Βελτίωση διηλεκτρικής αντοχής πολυπροπυλενίου μετά από καθαρισμό με εμβαπτισμό σε  $CH_2Cl_2$ . Η γενική μείωση της διηλεκτρικής αντοχής με τη θερμοκρασία αποδίδεται σε αύξηση του κενού όγκου των άμορφων περιοχών του υλικού [6].

Παρά την υψηλή διηλεκτρική αντοχή του πολυπροπυλενίου και τον ενδεχόμενο εμποτισμό του, η λειτουργία υπό υψηλή πεδιακή ένταση οδηγεί, λόγω γήρανσης του, σε κατάρρευση του διηλεκτρικού. Απαραίτητος σε αυτή την περίπτωση είναι ο περιορισμός του σφάλματος. Μία μέθοδος είναι η τμηματική επιμετάλλωση των υμενίων, με τα τμήματα να συνδέονται με λεπτές αγωγίμες επαφές, οι οποίες σε περίπτωση σφάλματος σε κάποιο τμήμα, τήκονται και το απομονώνουν καθώς διαρρέονται από υψηλό ρεύμα. Βεβαίως με τον τρόπο αυτό μειώνεται σταδιακάς κατόπιν εκάστου σφάλματος η χωρητικότητα του πυκνωτή [6]. Άλλη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται είναι η αυτοαποκατάσταση (selfhealing) του υμενίου. Κατά την εκδήλωση του σφάλματος, η εκλύομενη ενέργεια εξαχνώνει την επιμετάλλωση γύρω από τη δημιουργούμενη στο υμένιο οπή με αποτέλεσμα να μην έρχονται σε επαφή οι δύο οπλισμοί του πυκνωτού. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε σημαντικώς μικρότερη απώλεια χωρητικότητας [10].



**Σχήμα 4.11** Μεταβολή της χωρητικότητας πυκνωτών πολυπροπυλενίου με διαφορετική μέθοδο προστασίας από σφάλμα κατά τη διάρκεια δοκιμής επιταχυνόμενης γήρανσης. Ο Α χρησιμοποιεί τμηματική επιμετάλλωση, ενώ ο Β

αυτοαποκατάσταση, με σαφές πλεονέκτημα ως προς τη μείωση της χωρητικότητός του.

Κατά τη διάτρηση του μονωτικού υμενίου, σχηματίζονται διάφορα κατάλοιπα, κυρίως γραφίτης, τα οποία ενίοτε δημιουργούν αγωγίμες διαδρομές γύρω από το σημείο εκκαθάρισεως του σφάλματος, οδηγώντας σε καταστροφική αστοχία. Η συγκέντρωση γραφίτου αυξάνει σημαντικώς όταν το χρησιμοποιούμενο πολυμερές είναι φτωχό σε οξυγόνο και επίσης όταν τα μόριά του είναι πολικά. Εν προκειμένω, ο μη πολικός χαρακτήρας του πολυπροπυλενίου παρέχει εξαιρετική αυτοαποκατάσταση [1].

Συνοψίζοντας, το πολυπροπυλένιο αποτελεί **εξαιρετική επιλογή** ως υλικό διηλεκτρικών υμενίων πυκνωτών λόγω των παρακάτω χαρακτηριστικών του :

- Χαμηλό κόστος και καλή μηχανική συμπεριφορά.
- Χαμηλός και σταθερός συντελεστής απωλειών, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας και συχνότητας.
- Υψηλή διηλεκτρική αντοχή, η οποία εξασφαλίζει πυκνωτές υψηλής πυκνότητας ενέργειας.
- Μικρή αντίσταση ελιγμάτων και ισοδύναμος αντίσταση σειράς.
- Καλή συνεργασία με διάφορα έλαια ως πληρωτικά μέσα, αλλά και ηλεκτρική συμπεριφορά εν ξηρώ.
- Αποτελεσματική και με μικρή μεταβολή της χωρητικότητας εκκαθάριση σφαλμάτων με την μέθοδο της αυτοαποκαταστάσεως.

Το βασικό **μειονέκτημα** του πολυπροπυλενίου είναι το χαμηλό σημείο τήξεώς του,  $\approx 165^{\circ}\text{C}$ . Στο μέλλον οι κατασκευαστές πυκνωτών αποσκοπούν στην παραγωγή και χρήση πολυπροπυλενίου υψηλής ισοτακτικότητας, 97% - 99%, με μικρή περιεκτικότητα προσμίξεων,  $< 30\text{ ppm}$ , και ειδικώς χλωρίου ( $< 3\text{ ppm}$ ) και μικρότερη θερμική συρρίκνωση. Το υλικό αυτό θα μπορεί να αξιοποιηθεί υπό ισχυρότερη πεδιακή ένταση και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ θα παρουσιάζει καλύτερη μηχανική συμπεριφορά και μικρότερη διόγκωση κατά τον εμποτισμό του με έλαιο.

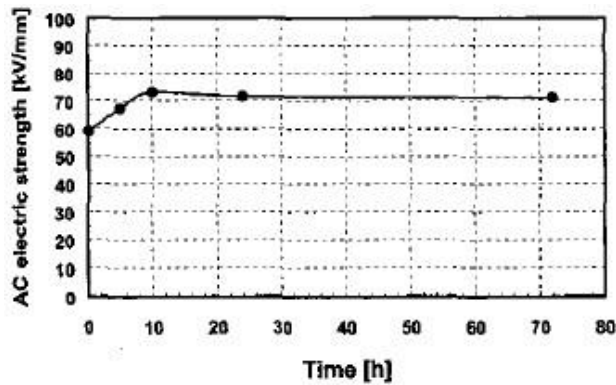


### 4.3 Εφαρμογές Πολυπροπυλενίου ως μονωτικού αγωγών

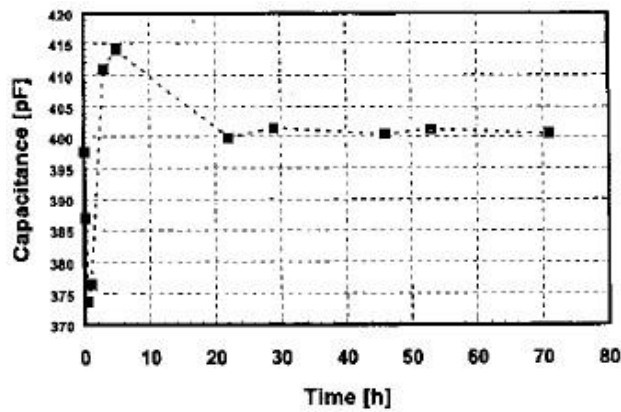
Η ανακάλυψη υπεραγώγιμων υλικών υψηλής θερμοκρασίας επιτρέπει την ανάπτυξη υπεραγώγιμων διατάξεων οι οποίες είναι τεχνικώς αξιοποιήσιμες καθώς δεν απαιτείται η ψύξη τους σε θερμοκρασία υγρού ηλίου αλλά σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, το οποίο είναι πολύ ευκολότερο στην παραγωγή και διαχείρισή του. Η «απλούστερη» εφαρμογή των υλικών αυτών είναι σε υπεραγώγιμους αγωγούς μεταφοράς ηλεκτρικής ισχύος, για την κατασκευή των οποίων υφίστανται δύο μέθοδοι. Στους υπεραγώγιμους αγωγούς με εν θερμώ διηλεκτρικό η ηλεκτρική μόνωση, η οποία περιβάλλει τον υπεραγωγό και το δοχείο του ψυκτικού μέσου, αποτελείται από XLPE, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επιτρέποντας την εφαρμογή μεθόδων παραγωγής γνωστών από τους συμβατικούς αγωγούς με μόνωση XLPE, χωρίς όμως να είναι δυνατή η μείωση της διατομής των αγωγών. Στους υπεραγώγιμους αγωγούς με εν ψυχρώ διηλεκτρικό το σύστημα των αγωγών δύναται να τοποθετηθεί εντός κοινού αγωγού ψυκτικού μέσου, επιτρέποντας τη μείωση της διατομής των αγωγών [10].

Κατά την επιλογή του μονωτικού υλικού για τους αγωγούς με εν ψυχρώ μονωτικό ενδιαφέρει πρωτίστως η διηλεκτρική αντοχή, τόσο σε καταπόνηση υπό εναλλασσόμενη τάση, όσο και, κυρίως, υπό κρουστική τάση. Ταυτοχρόνως ενδιαφέρουν η χωρητικότητα του αγωγού, οι εκδηλούμενες μερικές εκκενώσεις και ασφαλώς η γωνία απωλειών. Πρέπει να τονιστεί ότι οι παράμετροι αυτές επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την επεξεργασία και διαμόρφωση του μονωτικού μέσου κατά την κατασκευή του αγωγού αλλά και τις συνθήκες λειτουργίας. Βασικός είναι ο πλήρης εμποτισμός του διηλεκτρικού μέσου με το υγρό άζωτο, το οποίο αποτελεί το ψυκτικό μέσο. Η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει μερικές ώρες και κατά τη διάρκειά της μεταβάλλονται σημαντικώς οι ιδιότητες του μονωτικού, όπως φαίνεται στα σχήματα 4.13 και 4.14. Δεδομένης της ταχείας ψύξεως του μονωτικού κατά τον εμβαπτισμό του στο υγρό άζωτο και των συνακολούθων μηχανικών καταπονήσεων, οι οποίες είναι εξίσου έντονες σε περίπτωση αποτόμου αποψύξεως, όπως φερ' ειπείν σε περίπτωση αστοχίας του αγωγού του ψυκτικού μέσου ή κατά τη διάρκεια εργασιών συντηρήσεως, αυτό πρέπει να παρουσιάζει ικανοποιητική μηχανική αντοχή στις εν λόγω διαδικασίες. Πρέπει ακόμη να τονιστεί ότι η πίεση λειτουργίας του υγρού αζώτου επηρεάζει την όλη συμπεριφορά του αγωγού καθώς η αύξησή της οδηγεί σε αύξηση της διηλεκτρικής αντοχής, τόσο υπό

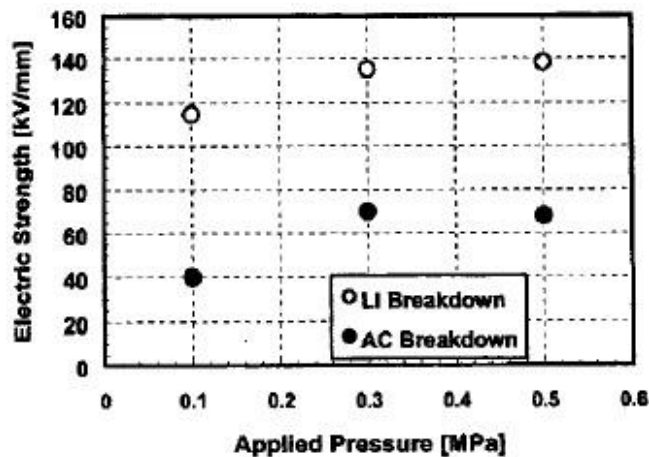
κρουστική, όσο και υπό εναλλασσόμενη τάση, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.15 και 4.16 [11].



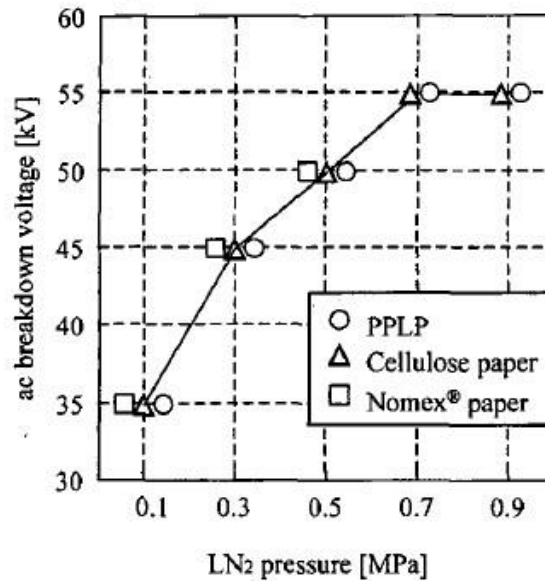
**Σχήμα 4.13** Διηλεκτρική αντοχή υπό εναλλασσόμενο πεδίο χαρτιού τύπου Kraft πάχους 170 μm συναρτήσει του χρόνου εμποτισμού του σε υγρό άζωτο στους 77<sup>0</sup> K υπό ατμοσφαιρική πίεση.



**Σχήμα 4.14** Χωρητικότητα δείγματος πλήρους καλωδίου συναρτήσει του χρόνου εμποτισμού του σε υγρό άζωτο στους 77<sup>0</sup> K υπό ατμοσφαιρική πίεση.



**Σχήμα 4.15** Διηλεκτρική αντοχή υπό κρουστική και εναλλασσόμενη τάση φύλλου χαρτιού πολυπροπυλενίου εμβαπτισμένου σε υγρό άζωτο στους 77<sup>0</sup> K.

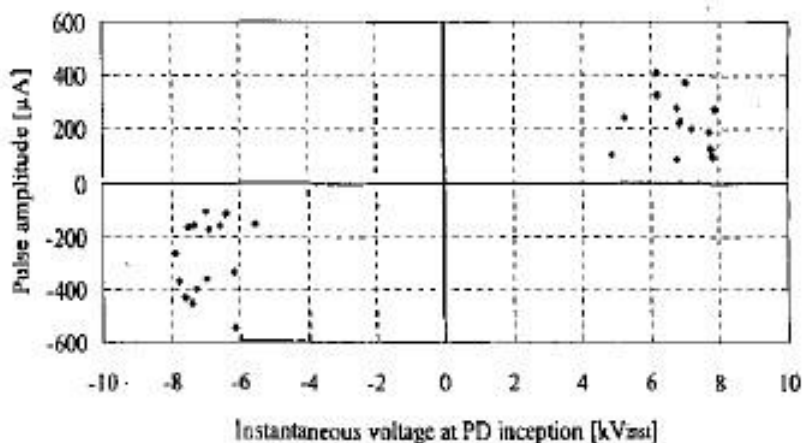


**Σχήμα 4.16** Εξάρτηση τάσεως καταρρεύσεως τριών διαφορετικών υλικών πάχους 1mm υπό εναλλασσόμενο πεδίο από την πίεση του υγρού αζώτου.

Σημαντικό ρόλο στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του μονωτικού μέσου παίζει και η διαμόρφωσή του καθώς αυτή καθορίζει τα ακραία διάκενα μεταξύ των ελιγμάτων του, τα οποία σε σημαντικό βαθμό καθορίζουν τόσο τη διηλεκτρική αντοχή του όλου συστήματος μονωτικού - υγρού αζώτου, όσο και την ένταση εκδηλώσεως του φαινομένου των μερικών εκκενώσεων. Πρέπει να αναφερθεί ότι καθώς το μονωτικό μέσο βρίσκεται σε εξόχως χαμηλή θερμοκρασία, η θερμική και χημική γήρανση μπορούν να αμεληθούν και η όποια γήρανση προκαλείται υπό των μερικών εκκενώσεων [10].

Οι μερικές εκκενώσεις εκδηλώνονται εν μέρει στο διάκενο άκρων των ελιγμάτων της μονωτικής ταινίας. Γενικώς αυξανόμενου του όγκου του διακένου αυξάνεται και η πιθανότητα εκδηλώσεως σε αυτό μερικών εκκενώσεων [12]. Εντούτοις πλέον πρόσφατες έρευνες καταδεικνύουν ότι η πεδιακή ένταση εναύσεως των μερικών εκκενώσεων δεν εξαρτάται μόνον από τον όγκο του διακένου άκρων καθώς η επιφανειακή τραχύτητα του υλικού της μονωτικής ταινίας, φύλλου χαρτιού-πολυπροπυλενίου στην περίπτωση ενδιαφέροντος, δημιουργεί διάκενα πληρούμενα υγρού αζώτου αυξάνοντας τον όγκο του συστήματος μονωτικής ταινίας και υγρού αζώτου όπου εκδηλώνονται οι μερικές εκκενώσεις, και μάλιστα η πλειονότητα αυτών δεν εκδηλώνεται στο διάκενο άκρων αλλά μεταξύ διαδοχικών στρώσεων μονωτικής ταινίας [13]. Χαρακτηριστική είναι η έναυση των μερικών εκκενώσεων στο πρώτο και τρίτο κυρίως τεταρτημόριο του επιπέδου I-V καθώς εκεί διατηρούνται

ταυτοχρόνως το ηλεκτρικό πεδίο και η πιθανότητα εμφάνισης των αρχικών ηλεκτρονίων που απαιτούνται για την έναυση του φαινομένου, ενώ δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την πολικότητα.



**Σχήμα 4.17** Χαρακτηριστική φορτίου Μ. Ε. στιγμιαίας τάσεως κατά την έναυση τους.

Γενικώς πάντως, όταν η επιτρεπτότητα του μονωτικού υλικού είναι μεγαλύτερη αυτής του υγρού αζώτου, η πεδιακή ένταση στο διάκενο του υλικού, είτε άκρων είτε λόγω τραχύτητας, αυξάνει, μειώνοντας έτσι τόσο την τάση έναυσεως των μερικών εκκενώσεων όσο και τη διηλεκτρική αντοχή του υλικού

Το φύλλο χαρτιού πολυπροπυλενίου (Polypropylene Laminate Paper – PPLP) παρουσιάζει σειρά σημαντικών πλεονεκτημάτων τα οποία το καθιστούν ιδανικό ως μονωτικό μέσο υπεραγωγίων αγωγών:

- Εξαιρετική αντοχή σε κρουστική τάση, χάρις στην υψηλή διηλεκτρική αντοχή του.
- Η αντοχή σε διηλεκτρική τάση δεν επηρεάζεται από την εφαρμογή κύκλου αποψύξεως επαναψύξεως ο οποίος αντιστοιχεί σε περίπτωση βλάβης ή συντηρήσεως του ψυκτικού συστήματος καθώς εμφανίζει καλή αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις σε αντίθεση με άλλα (π. χ. EPR) .
- Εξαιρετική αντοχή και σε εναλλασσόμενη τάση, οριακώς καλύτερη άλλων υλικών, αυξανόμενη τη αυξήσει της πίεσεως του υγρού αζώτου.
- Εξαιρετικώς χαμηλό συντελεστή απωλειών.
- Πολύ καλή αντοχή στην μακροχρόνια καταπόνηση, με συντελεστή αντοχής στην τάση (Voltage Endurance Coefficient) περίπου 30, όμοιο με του χαρτιού και σαφώς καλύτερο του EPR (22)

- Παρουσιάζει υψηλή πεδιακή ένταση εναύσεως μερικών εκκενώσεων, 20 kV στα 0,4 MPa.
- Η ηλεκτρική και μηχανική συμπεριφορά του δεν επηρεάζεται από τις συνθήκες, αναιρώντας την ανάγκη πολύπλοκων και δαπανηρών παραγωγικών μεθόδων.

#### **4.4 Εφαρμογές πολυπροπυλενίου ως μονωτικού πυκνωτών**

Λόγω των εξαιρετικών χαρακτηριστικών του ως διηλεκτρικό μέσο, το Πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται σε διαφόρων διαμορφώσεων πυκνωτές οι οποίοι και αξιοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές. Ακολούθως θα αναφερθούμε στις κυριότερες διαμορφώσεις πυκνωτών με μονωτικό μέσο πολυπροπυλένιο και τα πλεονεκτήματα που αυτό τους προσδίδει για κάθε εφαρμογή.

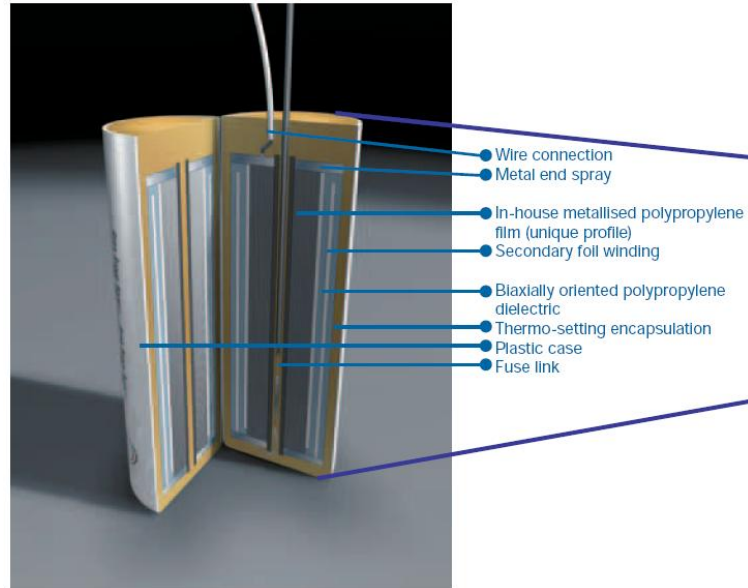
##### **4.4.1 Πυκνωτές αποθηκείσεως ενέργειας για εφαρμογές λέιζερ υψηλής ισχύος.**

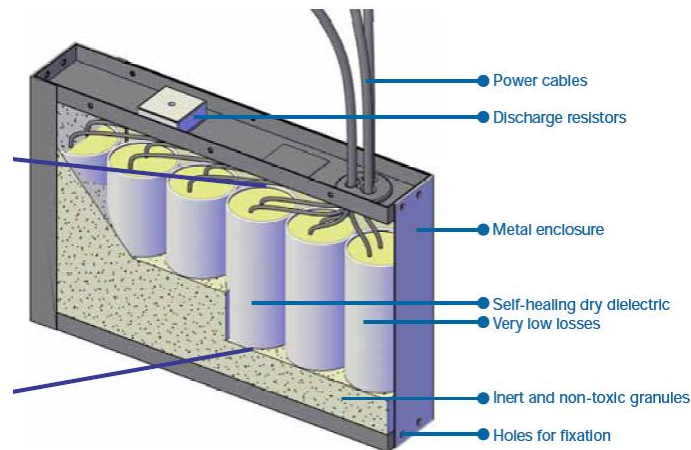
Οι πυκνωτές με πολυπροπυλένιο ως διηλεκτρικό μέσο αποτελούν την βέλτιστη επιλογή για διατάξεις λέιζερ υψηλής ισχύος υάλου νεοδημίου χρησιμοποιούμενες σε εγκαταστάσεις ψυχράς συντήξεως. Τα υπάρχοντα πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα καταδεικνύουν ότι απαιτείται ενέργεια περί τα 2 MJ προς έναυση συντήξεως αερίου μείγματος δευτερίου τριτίου. Οι εγκαταστάσεις ψυχράς συντήξεως NIF στις ΗΠΑ και LMJ στη Γαλλία αξιοποιούν διατάξεις λέιζερ υάλου νεοδημίου αποδίδουσες περί τα 2 MJ με μήκος κύματος 0, 35  $\mu\text{m}$ . Βασικό στοιχείο των διατάξεων αυτών αποτελούν οι οπτικοί ενισχυτές, όπως αυτός στο σχήμα 1, οι οποίοι βασίζουν τη λειτουργία τους σε λαμπτήρες εκκενώσεως ξένου (Xe). Οι λαμπτήρες αυτοί τροφοδοτούνται από συστοιχίες πυκνωτών σε όλες τις εγκαταστάσεις ψυχράς συντήξεως παρά τη χαμηλή πυκνότητα αποθηκευμένης ενέργειάς τους ( περίπου 0, 5-1 J/cm<sup>3</sup>, τη στιγμή που οι ομοπολικές γεννήτριες παρέχουν πυκνότητα ενέργειας 10-40 J/cm<sup>3</sup> και οι ωμικές επαγωγικές διατάξεις αποθηκείσεως 5-10 cm<sup>3</sup> ) και το συνακολούθως αυξημένο κόστος. Ο λόγος είναι τα εξαιρετικά τους λειτουργικά χαρακτηριστικά. Παλμοί με την απαιτούμενη μορφή και διάρκεια διαμορφώνονται ευκόλως, οι απώλειες κατά την φόρτιση και εκφόρτιση είναι περιορισμένες και η ενεργειακή τους απόδοση είναι υψηλή. Εν συγκρίσει με τους φέροντες μόνωση χάρτου ελαίου, οι πυκνωτές με μονωτικό μέσο πολυπροπυλένιο παρουσιάζουν υψηλότερη αξιοπιστία και χρόνο ζωής, η δε

προτιμώμενη για την εφαρμογή αυτή μορφή, πυκνωτές ξηρού τύπου με επιμεταλλωμένη μόνωση, έχουν κόστος μειωμένο κατά 2-2, 5 φορές αλλά το ρεύμα λειτουργίας τους δεν δύναται να υπερβεί τα 20 –25 kA και δεν μπορούν να παραμείνουν σε τάση λειτουργίας παρά για μερικά δευτερόλεπτα [14]. Εντούτοις η αξιοπιστία των πυκνωτών πολυπροπυλενίου είναι τέτοια ώστε οι παραγόμενοι υπό της εταιρείας ISKRA πυκνωτές για την εγκατάσταση NIF να έχουν χρόνο ζωής 50.000 εκφορτίσεων [15].

#### 4.4.2 Διόρθωση συντελεστού ισχύος.

Μία ηλεκτρική εγκατάσταση, λόγω μετασχηματιστών, π.χ. υποσταθμού μέσης τάσεως, κινητήρων και φωτιστικών σωμάτων φθορισμού, παρουσιάζεται ως επαγωγικό φορτίο. Με τη χρήση πυκνωτών παρέχεται στα φορτία άεργος ισχύς, με συνέπεια τη μείωση της παρεχόμενης από το δίκτυο αέργου ισχύος. Κατά συνέπεια βελτιώνονται τα όρια λειτουργίας του συστήματος και μειώνεται η πτώση τάσεως και οι απώλειες του δικτύου μεταφοράς και διανομής. Παρακάτω δίδεται η δομή πυκνωτών ξηρού τύπου επιμεταλλωμένου υμενίου BOPP της ABB χρησιμοποιούμενων για αντιστάθμιση ισχύος και η διαμόρφωση αυτών σε συστοιχία.





**Σχήμα 4.18**

Οι διατάξεις δυναμικής αντισταθμίσεως ισχύος είναι σε θέση να ελέγξουν και τις διακυμάνσεις πλάτους της κυματομορφής τάσεως (flicker) οι οποίες προκαλούνται από ταχέως μεταβαλλόμενα φορτία τα οποία απαιτούν υψηλή άεργο ισχύ από το δίκτυο, οδηγώντας έτσι σε αυξημένη πτώση τάσεως λόγω της αντιστάσεως του δικτύου.

#### **4.4.3 Ευέλικτα συστήματα μεταφοράς (Flexible AC Transmission Systems – FACTS).**

Η τεχνολογία των ευέλικτων συστημάτων μεταφοράς επιτρέπει πρακτικώς την πλήρη χρησιμοποίηση της ικανότητας των στοιχείων μεταφοράς μέχρι τα επιτρεπόμενα όριά τους. Επιπλέον, είναι δυνατή η βελτίωση της ευσταθείας του συστήματος με την τεχνολογία αυτή, κυρίως με τον έλεγχο της παραγομένου ισχύος, τον έλεγχο των ροών φορτίου, και τον έλεγχο της αέργου ισχύος και της ευσταθείας τάσεως. Δεδομένου δε του κόστους επεκτάσεως του δικτύου, η πλήρης αξιοποίηση του είναι και οικονομικώς ελκυστική [16]. Ο ρόλος των πυκνωτών, είτε άμεσος, ως ελεγχόμενων ή /και μεταβλητών στοιχείων του δικτύου, είτε έμμεσος, ως βασικού λειτουργικού στοιχείου του μετατροπέα πηγής τάσεως είναι καθοριστικός.

#### **4.4.4 Διατάξεις ηλεκτρονικών ισχύος και συστήματα ελέγχου ηλεκτρικών μηχανών.**

Οι διατάξεις ηλεκτρονικών ισχύος σήμερα χρησιμοποιούνται σε τεράστιο εύρος εφαρμογών: τροφοδοτικά, διαχείριση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, έλεγχος ηλεκτρικών μηχανών. Ο ρόλος των πυκνωτών ισχύος στις διατάξεις αυτές είναι δομικός. Οι πυκνωτές λειτουργούν παρέχοντας εξομαλυνμένη συνεχή τάση από την δωδεκαπαλμική ανόρθωση, στον αντιστροφέα.

#### 4.4.5 Φίλτρα για εφαρμογές ισχύος.

Οι αρμονικές τάσης και ρεύματος εμφανίζονται εντόνα στα σύγχρονα συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας δεδομένης της διαρκούς αυξήσεως των ηλεκτρονικών μετατροπέων ισχύος, τόσο σε επίπεδο βιομηχανίας, όσο και παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Οι αρμονικές τάσης προκαλούν επιπρόσθετες θερμικές απώλειες στις επαγωγικές και σύγχρονες μηχανές, και επιταχύνουν τη γήρανση της μονώσεως αγωγών και ελιγμάτων μηχανών, ιδίως αν έχουν υψηλή τιμή κορυφής. Ακόμη προκαλούν δυσλειτουργία διατάξεων χρονισμού ή συγχρονισμού που χρησιμοποιούν την κυματομορφή της τάσεως ως αναφορά. Οι αρμονικές ρεύματος προκαλούν αυξημένη θέρμανση αγωγών και μετασχηματιστών, εσφαλμένη ενεργοποίηση προστατευτικού διακοπτικού εξοπλισμού, ηλεκτρομαγνητική παρενόχληση. Ακόμη αρμονικές ρεύματος στη συχνότητα συντονισμού διαφόρων επαγωγικών στοιχείων του δικτύου με πυκνωτές, δύνανται να προκαλέσουν αστοχίες στους πυκνωτές [17].

Είναι σαφές ότι η εξάλειψη των αρμονικών αυτών είναι απαραίτητη για τη σωστή λειτουργία του επιμέρους εξοπλισμού αλλά και του όλου συστήματος, γι αυτό πλέον και επιβάλλονται και ειδικοί κανονισμοί. Οι πυκνωτές αποτελούν βασικό στοιχείο των παθητικών φίλτρων, όπως φαίνεται από τη δομή αυτών στα παρακάτω σχήματα.

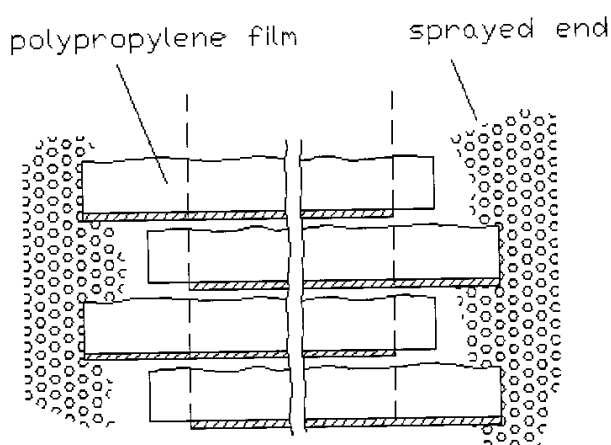
Εκτός των παθητικών φίλτρων, χρησιμοποιούνται ενεργά φίλτρα, ενίοτε σε συνεργασία με παθητικά. Τα ενεργά φίλτρα είναι στην ουσία ηλεκτρονικοί μετατροπείς ισχύος οι οποίοι παρέχουν στο σύστημα αρμονικές οι οποίες ακυρώνουν τις παραγόμενες από τα φορτία αρμονικές.

Η επίδραση της παραμορφώσεως τάσεως στη γήρανση των μονωτικών υλικών εκδηλώνεται κυρίως ως θερμική γήρανση, ενώ και οι δυναμικώς συνακόλουθες μερικές εκκενώσεις φέρονται να παίζουν σημαντικό ρόλο επίσης. Το σημαντικότερο ρόλο παίζει η μέγιστη τιμή της τάσεως, ενώ και η ο συντελεστής αρμονικής παραμόρφωσης [18].

Ταυτοχρόνως η παροχή παλμών τάσεως επιβαρύνει μηχανικώς τον πυκνωτή καθώς επάγεται ηλεκτροδυναμική δύναμη μεταξύ των ηλεκτροδίων, τα οποία μάλιστα βρίσκονται υπό διαφορετική πίεση λόγω της ελίξεώς τους υπό μηχανική τάση, με την πίεση προφανώς να αυξάνει προς τον πυρήνα του πυκνωτή. Σημαντική είναι και η θερμική καταπόνηση του πυκνωτή, με τα αναπτυσσόμενα φορτία να



τείνουν να εμφανίζονται στις επαφές άκρων, με πιθανή συνέπεια τη συρρίκνωση του πολυπροπυλενίου και την μείωση της μηχανικής συνοχής ηλεκτροδίων – επαφών άκρων.



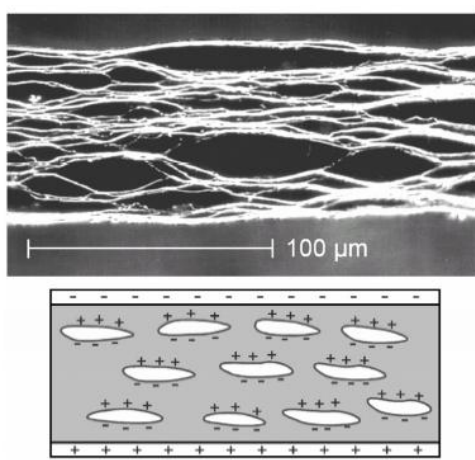
**Σχήμα 4.19** Σχηματική απόδοση τομής ελιγμάτων πυκνωτού επιμεταλλωμένου υμενίου BOPP και των διαμορφωθείσών δια ψεκασμού τετηγμένου ψευδαργύρου επαφών άκρων.

#### 4.4.6 Πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές πολυπροπυλενίου

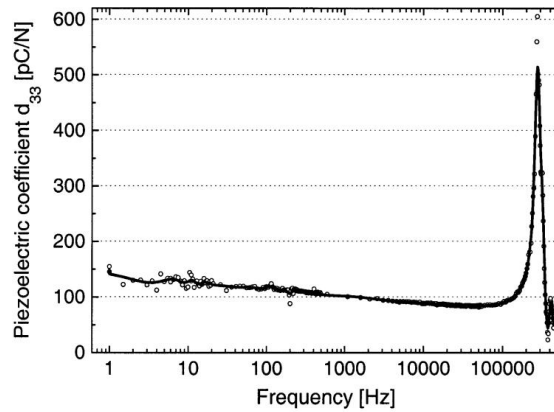
Το πολυπροπυλένιο παρουσιάζει σειρά χαρακτηριστικών τα οποία το καθιστούν κατάλληλο για πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές. Η πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά πολυμερών υλικών οφείλεται στην παγίδευση φορτίων στο εσωτερικό τους, με τρόπο τέτοιο ώστε να δημιουργούνται ηλεκτρικά δίπολα. Η δημιουργία τέτοιων διπόλων οφείλεται είτε σε συγκέντρωση φορτίων σε συγκεκριμένα σημεία τις αλυσίδας, φερ' ειπείν λόγω ισχυρού ηλεκτραρνητικού δεσμού, είτε στην παγίδευση φορτίων σε κρυσταλλίτες ή στη διεπιφάνεια υλικών, είτε στην παγίδευση φορτίων στο εσωτερικό κενών εντός του υλικού. Στην τελευταία περίπτωση η οποία ενδιαφέρει για το πορώδες πολυπροπυλένιο το οποίο χρησιμοποιείται σε πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές, τα φορτία δημιουργούνται με επεξεργασία στεματοειδούς εκκενώσεως (corona charging). Διά της επιβολής τάσεως προκαλείται διηλεκτρική κατάρρευση του αερίου το οποίο περιέχεται στους πόρους του υλικού και τα δημιουργούμενα φορτία κατανέμονται σε τελείως διαμορφωμένα μακροσκοπικά δίπολα στην επιφάνεια των πόρων [19]. Η μεταβολή της μορφής των πόρων κατά την εφαρμογή δυνάμεως προκαλεί μεταβολή της διπολικής ροπής του υλικού με αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού. Αντιστρόφως, η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί μετατόπιση των φορτίων και συνακολούθως την

εμφάνιση διπολικής ροπής, η οποία οδηγεί σε μηχανική παραμόρφωση του υλικού. Στο Σχήμα 4.20 δίδεται η τομή πορώδους πολυπροπυλενίου.

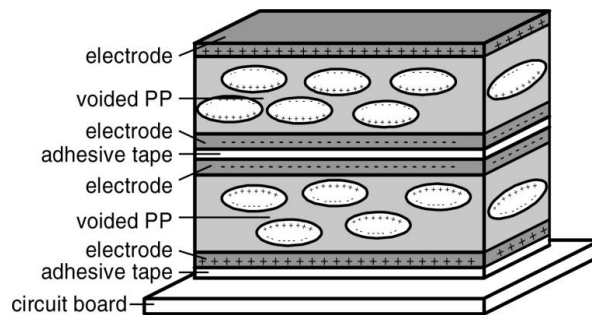
Ο  $d_{33}$  πιεζοηλεκτρικός συντελεστής υμενίων πολυπροπυλενίου μπορεί να αυξηθεί διά εκτάσεως με πίεση (pressure expansion procedure), λαμβάνοντας τιμές της τάξεως των 100 pC/N στις ακουστικές συχνότητες, έως και 600 pC/N σε συγκεκριμένες συχνότητες [20],[21], όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.20. Η ευασθησία πιεζοηλεκτρικών διατάξεων υμενίων πολυπροπυλενίου μπορεί να αυξηθεί και διά της επίταξης πολλαπλών υμενίων, όπως στο σχήμα 4.21. Το πολυπροπυλένιο παρουσιάζει καλύτερη μηχανική σύζευξη με το νερό και τον αέρα εν συγκρίσει με κεραμικά πιεζοηλεκτρικά υλικά και οι διατάξεις αυτού παρουσιάζουν χαμηλό κόστος και βάρος, έχουν απλή σχεδίαση και κατασκευή και μπορούν αν λάβουν διάφορες μορφές για χρήση ως πιεζοηλεκτρικών ή ηλεκτρομηχανικών αισθητήρων, αλλά και ως εκπομπών, ακόμη και σε εξεζητημένες εφαρμογές, όπως τεχνητή κεφαλή νυχτερίδος . Το βασικό μειονέκτημα των υμενίων πολυπροπυλενίου είναι η θερμική τους αστάθεια η οποία τα καθιστά ακατάλληλα για χρήση σε θερμοκρασία άνω των  $50^{\circ}\text{C}$  .



**Σχήμα 4.20** Εικόνα τομής πορώδους πολυπροπυλενίου πάχους 70μm και σχηματική παράσταση κατανομής φορτίου στο εσωτερικό του υλικού.



**Σχήμα 4.21** Μέτρηση πιεζοηλεκτρικού συντελεστού πορώδους πολυπροπυλενίου. Στα 300 kHz περίπου, λόγω συντονισμού, λαμβάνει τιμή της τάξεως των 600 pC/N.



**Σχήμα 4.22** Επίταξη δύο υμενίων πορώδους πολυπροπυλενίου, συνεκολλημένων με αγώγιμο ταινία.

#### 4.5 Διαμόρφωση διηλεκτρικών χαρακτηριστικών πολυπροπυλενίου: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Τα υμένια πολυπροπυλενίου προσανατολισμένου προς δύο διευθύνσεις (BOPP) παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα, καλές ιδιότητες διαχωρισμού, εξαιρετική απομόνωση της υγρασίας, καλή μηχανική αντοχή, σταθερότητα διαστάσεων, είναι μη τοξικά και παρουσιάζουν εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες καθώς και υψηλή διηλεκτρική αντοχή.

##### 4.5.1 Επεξεργασία δοκιμίων

Τα εξετασθέντα υμένια παρήχθησαν με τη μέθοδο εφελκυσμού. Το υμένιο πολυπροπυλενίου εξάγεται, ψύχεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες και εν συνεχεία επαναθερμαίνεται προς περεταίρω επεξεργασία ώστε να επιτευχθεί ο προς δύο διευθύνσεις προσανατολισμός των μορίων του. Αρχικώς το υμένιο διέρχεται από ένα

σύστημα κυλίνδρων στρεφομένων με διαφορετική ταχύτητα, ώστε να επιτευχθεί ο προσανατολισμός κατά τη «διεύθυνση μηχανής» (MD). Ακολούθως τοποθετείται σε θερμό φούρνο για να προσανατολιστεί προς την «εγκάρσιο διεύθυνση» (TD) με έλξη από «δαγκάνες». Το χρησιμοποιηθέν υμένιο ήταν διαφανές, πάχους 40  $\mu\text{m}$ , τριών στρωμάτων : το κεντρικό στρώμα πολυπροπυλενίου και δύο επιφανειακά στρώματα συμπολυμερούς εθυλενίου προπυλενίου πάχους 2 $\mu\text{m}$ . Οι ιδιότητες του BOPP που χρησιμοποιήθηκε δίδονται στον πίνακα 1.

**Πίνακας 1** Τυπικές ιδιότητες εξετασθέντος υμενίου BOPP.

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Μονάδα</b>	<b>Τιμή</b>	<b>Μέθοδος χαρακτηρισμού</b>
Πάχος	$\mu\text{m}$	40	ASTM D 4321
Πυκνότητα	$\text{g}/\text{m}^2$	18,2	ASTM D 2673
Αντοχή στον εφελκυσμό	$\text{N}/\text{mm}^2$	140	ASTM D 882
MD		290	DIN 53455
TD			
Επιμήκυνση κατά τη θραύση		205	ASTM D 882
MD	%	55	DIN 53455
TD			
Μέτρο ελαστικότητας			
MD	$\text{N}/\text{mm}^2$	2000	ASTM D 882
TD		3500	
Συντελεστής τριβής (και στις 2 πλευρές)		0,3	ASTM D 1894 DIN 53375
Θάμβωση	%	1,8	ASTM D 1003
Διαπερατότητα από ατμό ύδατος		7,0	ASTM F 1249
38°C, 90%RH	$\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$	1,4	DIN 53122
23°C, 85%RH		1,6	BS 3177
25°C, 75%RH			

Το υμένιο παρελήφθη σε ρολά διαστάσεων 0.5 m x 10 m x 40  $\mu\text{m}$  και κόπηκε σε τετράγωνα δοκίμια διαστάσεων 7 cm x 7 cm x 40  $\mu\text{m}$ , ώστε να ταιριάζουν στους φορείς δοκιμίων για το θάλαμο UV επεξεργασίας. Το μήκος κύματος της UV – B ακτινοβολίας ήταν μεταξύ 320 nm και 280 nm με ισοδύναμο ενέργεια ανά φωτόνιο 3.87 - 4.43 eV. Τα δοκίμια υπεβλήθησαν σε κύκλους επιταχυνόμενης περιβαλλοντικής γηράνσεως βάσει του προτύπου ASTM G154. Ο κύκλος αποτελείται από 8 h ακτινοβολήσης με UV στους 60°C και ακολούθως 4 h σε περιβάλλον υγρασίας στους 50°C. Οι κύκλοι πραγματοποιήθηκαν σε θάλαμο QPanel της LAB

Products, ο οποίος αποδίδει πραγματική ακτινοβολούμενη ενέργεια  $0.67\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$  στο μήκος κύματος αναφοράς (313nm). Η συνολική διάρκεια των εφαρμοσθέντων κύκλων ήταν 12 h, 24 h, 36 h και 48 h.

Για την αξιολόγηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματογραφίας, η οποία διερευνά την εξάρτηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς από τη συχνότητα και παρέχει πληροφορίες για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό του υλικού, ήτοι τους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς πολώσεως και τους συνακόλουθους μηχανισμούς χαλαρώσεως, οι οποίοι καθορίζουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φάσμα 20 Hz έως 1GHz κατά τις οποίες μετρήθηκαν η ισοδύναμος χωρητικότητα και η παράλληλος σε αυτή αγωγιμότητα των δοκιμίων ώστε να ευρεθεί η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά ( $k^*$ ) του υμενίου συναρτήσει της συχνότητας μετρήσεως. Το πραγματικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς ( $k'$ ) παρέχει την (πραγματική) σχετική διηλεκτρική σταθερά ενώ το φανταστικό μέρος ( $k''$ ) αντιπροσωπεύει τις διηλεκτρικές απώλειες. Ο λόγος  $k''/k'$  αποτελεί το συντελεστή απωλειών, γνωστό και ως εφαπτομένη απωλειών ( $\tan\delta$ ).

Για το φάσμα συχνοτήτων 20 Hz έως 1MHz χρησιμοποιήθηκε η υψηλής ακριβείας LCR γέφυρα Agilent 4284A σε συνδυασμό με διάταξη ηλεκτροδίων για μετρήσεις σε στερεά μονωτικά Agilent 16451B. Ο πυκνωτής παραλλήλων πλακών της διατάξεως αυτής επιτρέπει και τη μέτρηση της χωρητικότητας «εν κενώ», ήτοι άνευ του δοκιμίου μεταξύ των πλακών. Η ενεργός περιοχή επιφάνεια του δοκιμίου είναι  $11,3\text{ cm}^2$ . Η διαχείριση των μετρήσεων και η καταγραφή των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστού. Η όλη διάταξη δίδεται στη φωτογραφία 1.

Για το φάσμα συχνοτήτων 1MHz έως 1GHz χρησιμοποιήθηκε η υψηλής ακριβείας γέφυρα LCR ραδιοσυχνοτήτων Agilent 4287A σε συνδυασμό με διάταξη ηλεκτροδίων για μετρήσεις σε στερεά μονωτικά Agilent 16453A, με ενεργό επιφάνεια  $0,3\text{ cm}^2$ . Με την όλη διάταξη μετρήθηκαν η χωρητικότητα και η αγωγιμότητα των δοκιμίων, ενώ η «εν κενώ» χωρητικότητα υπολογίσθη ως

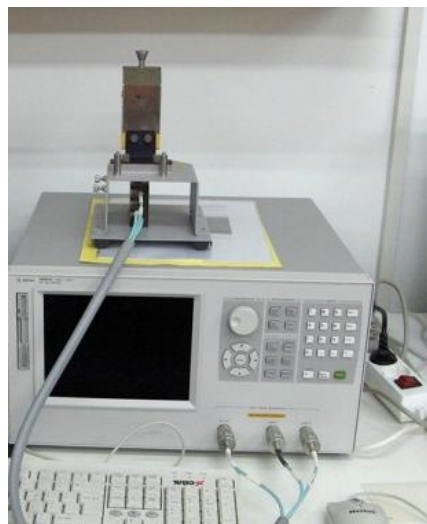
$$C_{PO} = \epsilon_0 \cdot \left( \frac{S}{\ell} \right)$$

όπου  $\epsilon_0$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $S$  η επιφάνεια του δισκοειδούς ηλεκτροδίου μετρήσεως εντός του δακτυλίου φυλάξεως (εξομαλύνει το πεδίο

αποτρέποντας εμφάνιση φαινομένου άκρων) ακτίνας 3,1 mm, και 1 η απόσταση των ηλεκτροδίων, ίση προφανώς με το πάχος του εξεταζομένου δοκιμίου. Η μέτρηση του πάχους των δοκιμίων έγινε με παχύμετρο υψηλής ακριβείας της Mitutoyo Co. με περιοχή μετρήσεως 0-250μm. Η γέφυρα φέρει ενσωματωμένο ΗΥ προς έλεγχο της και αποθήκευση των μετρήσεων (Σχήμα 4.28).



**Σχήμα 4.27** – Διάταξη μετρήσεων χαμηλής συχνότητας.



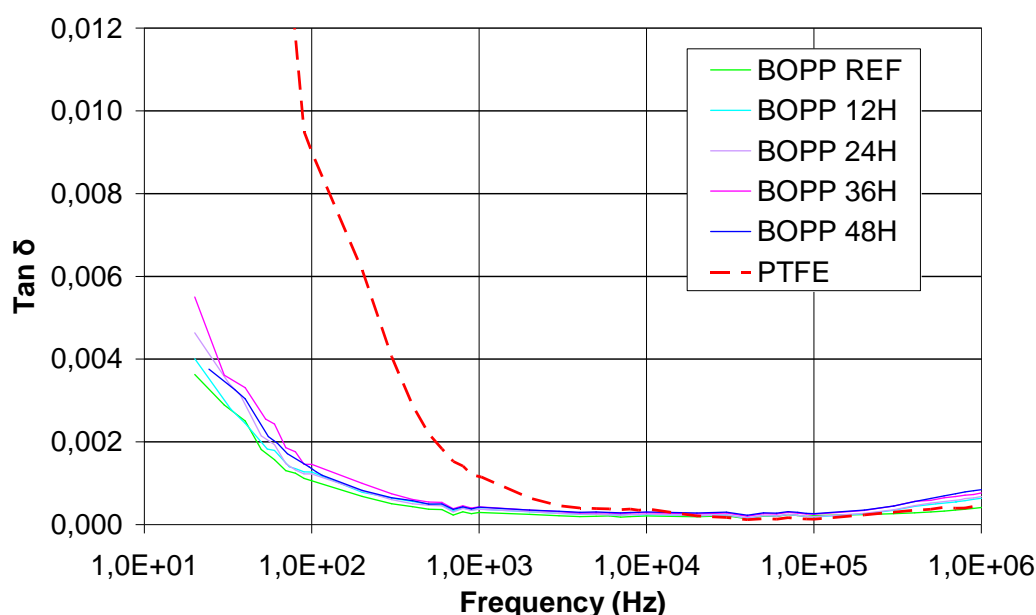
**Σχήμα 4.28** – Διάταξη μετρήσεων υψηλής συχνότητας.

Καθώς και οι δύο διατάξεις πραγματοποιούν μέτρηση στη συχνότητα του 1 MHz, τα αποτελέσματα μπορούν να αξιοποιηθούν και για συγκριτική αξιολόγηση των διατάξεων.

#### 4.5.2 Διηλεκτρικός χαρακτηρισμός υμενίων BOPP

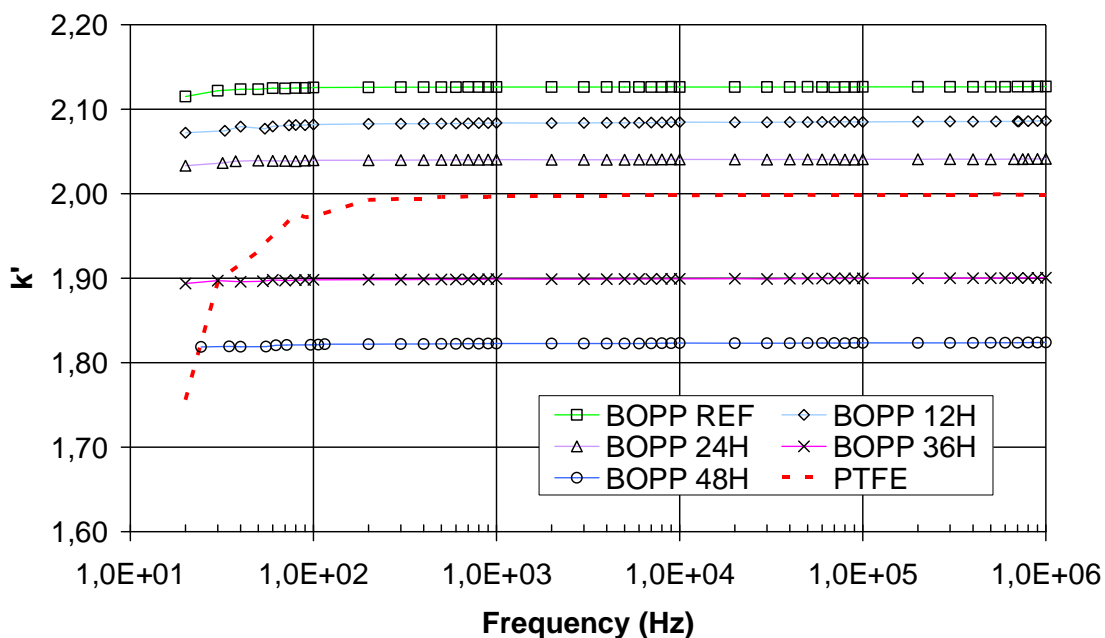
Παρακάτω δίδονται οι μετρήσεις της πραγματικής διηλεκτρικής σταθεράς και του συντελεστού απωλειών για δοκίμια BOPP στην αρχική τους κατάσταση και κατόπιν 1, 2, 3, και 4 κύκλων επεξεργασίας επιταχυνόμενης γηράνσεως. Για λόγους συγκρίσεως παρατίθενται και οι μετρήσεις σε πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE - Teflon) υψηλής καθαρότητας πάχους 1 mm. Το δοκίμιο PTFE καθαρίστηκε με αιθανόλη καθαρότητας για εφαρμογές ημιαγωγών και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό, ακολούθησε η αφύγρανση του σε υψηλό κενό ( $10^{-6}$  mbar).

Η επεξεργασία με ακτινοβολία UV – B δεν φαίνεται να επηρεάζει το συντελεστή απωλειών του BOPP. Συγκεκριμένως, όλα τα υμένια BOPP παρουσίασαν τιμές  $\tan\delta$  κάτω του  $5 \times 10^{-3}$  σε συχνότητες έως τα 100 Hz και σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων (περίπου 800 Hz έως  $10^6$  Hz) της τάξεως του  $10^{-4}$ . Το PTFE παρουσιάζει έντονο μοριακή πόλωση σε χαμηλές συχνότητες, έως τα 4 kHz περίπου. Έτσι στα 50Hz ο συντελεστής απωλειών του PTFE (0.022) είναι μεγαλύτερος αυτού του BOPP (0.0018) κατά μία τάξη μεγέθους. Πέραν των 10 kHz και τα δύο υλικά παρουσιάζουν συγκρίσιμες και πολύ μικρές τιμές  $\tan\delta$  ( $k' \leq 3 \cdot 10^{-4}$ ), δηλωτικό της απουσίας κάποιου μηχανισμού πολώσεως (μοριακή, χωρικών φορτίων). Για συχνότητες 1 MHz έως 1GHz ο συντελεστής απωλειών του PTFE ήταν σχεδόν σταθερός, με τιμή της τάξεως του  $1 \times 10^{-4}$ , ενώ του BOPP μεταξύ  $10^{-4}$  και  $5 \times 10^{-5}$ , τιμές κοντά στο κάτω όριο ευαισθησίας της γέφυρας.



Σχήμα 4.29 Συντελεστής απωλειών δοκιμίων για συχνότητες 20 Hz έως 1 MHz.

Όσον αφορά την πραγματική διηλεκτρική σταθερά ( $k'$ ) σε χαμηλές συχνότητες, το πολυπροπυλένιο εμφανίζει τιμή ανεξάρτητη της συχνότητας, η οποία όμως βαίνει μειούμενη όσο αυξάνει ο αριθμός κύκλων επεξεργασίας στον οποίο υπεβλήθη έκαστο δοκίμιο. Έτσι ενώ το μη επεξεργασθέν BOPP παρουσιάζει  $k' = 2.12$ , αυτό το οποίο υπέστη 4 κύκλους παρουσιάζει  $k' = 1.82$ , μείωση της τάξεως του 14 %. Είναι σαφές και από το παρακάτω σχήμα ότι η αύξηση του αριθμού των εφαρμοζόμενων κύκλων UV ακτινοβολήσεως και εφύγρανσεως μειώνει σταδιακά την τιμή της  $k'$ , χωρίς να επηρεάζεται η σταθερότητά της με τη συχνότητα. Όσον αφορά το PTFE, η  $k'$  έχει σταθερή σχεδόν τιμή 2, με σημαντική μείωση κάτω των 120 Hz, πιθανώς λόγω εκδηλώσεως μοριακής πολώσεως.



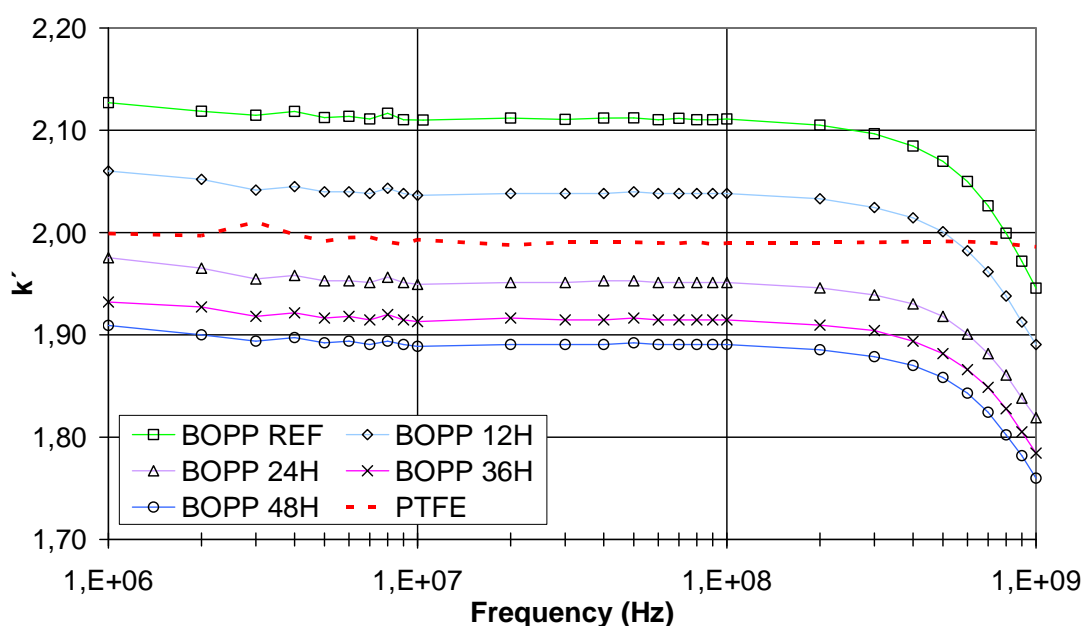
**Σχήμα 4.30** Σχετική διηλεκτρική σταθερά δοκιμίων για συχνότητες 20 Hz έως 1 MHz.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις μετρήσεις σε υψηλή συχνότητα όπου το BOPP παρουσιάζει σχετικώς σταθερή τιμή διηλεκτρικής σταθεράς έως τη συχνότητα των 100 MHz. Πέραν της συχνότητας αυτής η τιμή της  $k'$  μειώνεται σημαντικά. Καθώς η συμπεριφορά αυτή δεν παρουσιάζεται από το PTFE, δεν μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενο άκρων στα ηλεκτρόδια του πυκνωτή μετρήσεων λόγω υψηλής συχνότητας. Πιθανά αίτια είναι φαινόμενα χαλαρώσεως ή φαινόμενα λόγω θερμάνσεως του υλικού. Και στις υψηλές συχνότητες η αύξηση του



αριθμού εφαρμοσθέντων κύκλων UV επεξεργασίας οδηγεί σε αυξημένη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς, ενώ είναι χαρακτηριστικό ότι η αύξηση του αριθμού των κύκλων αυξάνει σημαντικά και τη συχνότητα στην οποία εκδηλώνεται η ταχεία μείωση της  $\kappa'$ , συγκεκριμένως 120 MHz για το μη επεξεργασθέν BOPP και 400 MHz για το υποβληθέν σε 4 κύκλους ακτινοβολήσεως με UV και υγράνσεως.

Σημαντικό είναι ότι οι μετρήσεις για συχνότητα 1MHz με τις δύο διατάξεις διαφέρουν σημαντικών, έως και κατά 5%, και μάλιστα είναι μεγαλύτερες για τα ακτινοβοληθέντα δείγματα BOPP. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να αποδοθεί είτε στη διαφορετική μέθοδο υπολογισμού της «εν κενώ» χωρητικότητας, απευθείας μέτρηση στις χαμηλές συχνότητες, υπολογισμός στις υψηλές, είτε σε μικροδιαφοροποιήσεις της ημικρυσταλλικής δομής του BOPP των οποίων η επίδραση είναι μεγαλύτερη στη διάταξη μετρήσεως για υψηλές συχνότητες λόγω της πολύ μικρότερης ενεργού επιφανείας.



**Σχήμα 4.30** Σχετική διηλεκτρική σταθερά δοκιμίων για συχνότητες 1 MHz έως 1 GHz.

#### 4.5.3 Ερμηνεία και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Οι αντιδράσεις διασπάσεως σε ημικρυσταλλικά πολυμερή λαμβάνουν χώρα κυρίως στις άμορφες περιοχές του υλικού. Η διάσπαση τη επιδράσει φωτεινής ακτινοβολίας εξαρτάται κυρίως από την κινητικότητα του οξυγόνου και την διαπερατότητα του υλικού από αυτό. Η διάχυση του οξυγόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή των μακρομορίων του πολυμερούς, ενώ μειωμένοι ρυθμοί

διαχύσεως αναμένονται στις περιοχές με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα ή μεγαλύτερη βαθμό προσανατολισμού των μορίων. Η διάσπαση λόγω τη επιδράσει φωτεινής ακτινοβολίας εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους, όπως η ευκολία αντιδράσεως του πολυμέρους, προσμίξεις αντιδρούσες παρουσία φωτός, πρόσθετα και πίεση οξυγόνου.

Η χημικές αντιδράσεις της διασπάσεως του πολυπροπυλενίου είναι αρκετά περίπλοκες. Απουσία προσθέτων για προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία το πολυμερές διασπάται ταχέως, με την κοπή αλυσίδων να αποτελεί τον κύριο μηχανισμό, αν και η διασταυρούμενη ένωση των αλυσίδων είναι πιθανή.

Οι φυσικές και επιταχυνόμενες δοκιμές γηράνσεως πολυπροπυλενίου σε ατμοσφαιρικό αέρα περιλαμβάνουν οξείδωση της αλυσίδας του πολυμερούς. Η οξείδωση υμενίων ΠΠ υψηλής και χαμηλής κρυσταλλικότητας παράγει υπεροξειδία του υδρογόνου και κετόνες ως τα κύρια παραπροϊόντα της οξειδώσεως λόγω των ριζών υπεροξειδίου [4]. Σε υμένια ΠΠ προοριζόμενα για εφαρμογές πυκνωτών η κρυσταλλικότητα του υλικού αυξάνεται με ακτινοβόληση, ενώ η αύξηση της κρυσταλλικότητας είναι ακόμα εντονότερη όταν παραλλήλως με την ακτινοβόληση το υλικό υπόκειται σε θερμική και ηλεκτρική καταπόνηση. Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός κοπής αλυσίδων συντελείται με ελαφρώς μεγαλύτερο ρυθμό από την διασταυρούμενη ένωση. Όταν το ΠΠ υπόκειται σε συνδυασμό επιδράσεως ιονιζούσας ακτινοβολίας και θερμικής καταπονήσεως η μηχανικές ιδιότητες του υλικού, παρά οι ηλεκτρικές, είναι περισσότερο ευμετάβλητες. Συνεπώς οι λόγοι αστοχίας ΠΠ ως ηλεκτρικού μονωτικού υπό συνθήκες συνδυασμένης καταπονήσεως είναι πιθανότερο να είναι μηχανικής παρά θερμικής ή ηλεκτροχημικής φύσεως. Η ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία του BOPP χρησιμοποιείται είτε για να καταστρέψει ελεύθερες ομάδες μεθυλίου στο πολυμερές, μειώνοντας έτσι την επίδραση της πολώσεως, είτε για να μειώσει την περιεκτικότητα του πολυμερούς σε αντιοξειδωτικό, παρέχοντας υλικό με καλύτερα χαρακτηριστικά μονώσεως .

Εκ των ανωτέρω συνάγεται ότι η μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του BOPP που παρατηρήθηκε κατά την επιβολή κύκλων επεξεργασίας με ακτινοβόληση UV και εφύγρανση αποδίδεται στις παρακάτω φωτοχημικές διαδικασίες :

- Οξείδωση λόγω φωτεινής ακτινοβολίας η οποία λαμβάνει χώρα κατά την UV ακτινοβόληση. Εντούτοις ο σχηματισμός ομάδων περιεχουσών οξυγόνο πρέπει να είναι πολύ περιορισμένος λόγω της χαμηλής διαπερατότητας της δομής του BOPP από το οξυγόνο.

- Κοπή αλυσίδων η οποία λαμβάνει χώρα κατά την επιβολή των κύκλων. Τα θραύσματα των αλυσίδων τείνουν να επαναδιατάσσονται σε περιοχές υψηλής κρυσταλλικότητας που χαρακτηρίζονται από αυξημένη πυκνότητα υλικού. Κατά τον τρόπο αυτό διαμορφώνονται πόροι σε συγκεκριμένα σημεία της δομής του υλικού.
- Διασταυρούμενη ένωση αλυσίδων, η οποία λαμβάνει χώρα σε μικρότερα έκταση από την κοπή.

Εν κατακλείδι, η συνολική επίδραση των επιβαλλόμενων κύκλων επεξεργασίας με UV ακτινοβολία και εφύγραση περιλαμβάνει :

- (i) Πιθανώς αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς  $k'$  λόγω οξειδώσεως υπό την επίδραση φωτεινής ακτινοβολίας.
- (ii) Έντονη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς  $k'$  λόγω σχηματισμού περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας και συνακολούθως και πόρων στη μακρομοριακή δομή του υλικού.
- (iii) Μία επιπρόσθετη, μικροτέρας κλίμακος, μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς λόγω σχηματισμού περιοχών διασταυρούμενων ενώσεων αλυσίδων (crosslinking), οι οποίες και χαρακτηρίζονται από υψηλότερη πυκνότητα, μικρότερη κινητικότητα αλυσίδων, συνεπώς μικρότερη πόλωση προσανατολισμού, και σχηματισμό πόρων.
- (iv) Αν και η επιφανειακή αγωγιμότητα επί των πόρων λόγω των εισαγομένων ενεργειακών σταθμών επιφανείας στους σχηματιζόμενους στο υλικό πόρους τείνει να αυξήσει την αγωγιμότητα όγκου του υλικού, η μειωμένη αγωγιμότητα όγκου των διαμορφούμενων περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας αναιρεί την επίδραση των πόρων και τελικώς το υλικό εμφανίζεται με πρακτικώς σταθερό συντελεστή απωλειών  $\tan\delta$  μετά την εφαρμογή κύκλων επεξεργασίας UV.

#### 4.5.4 Εφαρμογές και μελλοντικές εξελίξεις

Όπως καταδεικνύουν τα πειραματικά δεδομένα, τα υμένια BOPP παρέχουν σημαντικό πλεονέκτημα όσον αφορά τις απώλειες στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων έναντι του PTFE, με το συντελεστή απωλειών τους μάλιστα να μην επηρεάζεται από κύκλους επιταχυνόμενης περιβαλλοντικής γηράνσεως, ιδιότητα εξόχως σημαντική για πληθώρα εφαρμογών. Ταυτοχρόνως η επεξεργασία των υμενίων «συμπολυμερούς – BOPP - συμπολυμερούς» που εφηρμόσθη, μειώνει σε σύντομο χρονικό διάστημα τη σχετική διηλεκτρική σταθερά τους, η οποία και παραμένει αμετάβλητη σε σημαντικό εύρος συχνοτήτων. Έτσι, παρότι το BOPP δεν

είναι πορώδες υλικό, παρουσιάζει σχετική διηλεκτρική σταθερά μικρότερη του 1.9, βέλτιστη τιμή την οποία εμφανίζουν πορώδεις δομές συμπολυμερών οι οποίες εξετάζονται για αξιοποίηση σε τεχνολογίες ολοκληρωμένων κυκλωμάτων 65 nm αλλά και μελλοντικώς 45 nm και 32 nm. Βασικό πλεονέκτημα του BOPP έναντι των δομών αυτών αποτελεί η μη πορώδης δομή του, χάρις στην οποία παρέχει δομική σταθερότητα, καθώς και η πλήρης απουσία ατόμων φθορίου, αποκλείοντας έτσι το ενδεχόμενο ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με μεταλλικά στοιχεία του ολοκληρωμένου. Ταυτοχρόνως, δεδομένου του συνδυασμού μικρότερης σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς και μικρότερου συντελεστού απωλειών σε χαμηλές συχνότητες από το αποτελούν το υλικό αναφοράς αυτή τη στιγμή PTFE, το επεξεργασθέν με τον τρόπο που παρουσιάσαμε BOPP αποτελεί εξαιρετικό οργανικό μονωτή. Δεδομένης δε της προτιμήσεως της βιομηχανίας για πυκνωτές ΠΠ και δη ξηρού τύπου επιμεταλλωμένου υμενίου το επεξεργασμένο BOPP αποτελεί μία άξια προς αξιολόγηση επιλογή. Σημαντικό τέλος είναι το γεγονός ότι η μέθοδος επεξεργασίας η οποία εφαρμόστηκε δεν περιελάμβανε διεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία ή επεξεργασία με πλάσμα η οποίες ενδεχομένως προκαλούν θερμική καταπόνηση.

## **Σχετικές δημοσιεύσεις**

Mergos J.A., Athanassopoulou M.D., Argyropoulos T.G., Dervos C.T., Vassiliou P., The effect of accelerated UV-ageing on the dielectric properties of PVC, PTFE and HDPE, Proceedings of the 2010 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD 2010, art. no. 5568019, 2010.

Dervos C.T., Tarantili P.A., Athanassopoulou M.D., Low-κ' dielectric properties of UV-treated bi-axially oriented polypropylene films, Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (13), art. no. 135409, 2009.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Maurizio Rabuffi and Guido Picci, Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 30, NO. 5, OCTOBER 2002
2. K. Miyairi and MorimitsuIEEE, Interpretation of short-circuit discharge current in film capacitors based on an equivalent circuit. TRANSACTIONS ON DIELECTRICS AND INSULATION, VOL. 8, NO. 6, DECEMBER 2002
3. Masayuki Fujii, Kazuyuki Tohyama, Tetsuro Tokoro, Masamitsu Kosaki, YujiMuramoto and Masayuki Nagao Increment of capacitive current and space charge formation of PP film near breakdown field. 1999 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena
4. Chunchuan Xu and Steven BoggsMeasurement of Resistive and Absorption Currents in Capacitor Films up to Breakdown. Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation
5. J. Pospieszna, Effect of surface treatment on polypropylene film-oil interactions. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 8 No. 4, August 2001
6. A. Schneuwly, P. Groning, L. Schlapbach, C. Irrgang and J. Vogt, Breakdown behavior of oil-impregnated polypropylene as dielectric in film capacitors. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 5 No. 6, December 1998
7. Π.Δ. Μπούρκας Εφαρμογές κτιριακών – βιομηχανικών μελετών και εγκαταστάσεων. Εκδόσεις ΕΜΠ
8. Pierre Michalczyk and Michel BramouilleUltimate properties of the polypropylene film for energy storage capacitors, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 39, NO. 1, JANUARY 2003
9. Birger Drugge, Henning Fuhrmann, Sari Laihonen, Johan Mood DryQ – Dry and Silent. ABB Review, 1/2005
10. Toshihiro Takahashi, Tatsuki Okamoto, Shirabe Akita, Yasuo Ozawa Electrical Insulation Characteristics of Cold Dielectric High Temperature Superconducting Cable. Hiroshi Suzuki, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 9, No. 6, December 2002
11. F. Ombello, G. Attolini, P. Caracino, M. Nassi, S. Spreafico, G. C. Montanari, Insulating Materials Evaluation for Cold Dielectric U Superconducting Cables, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 9, No. 6, December 2002
12. H. Okubo, M. Hazeyama, N. Hayakawa, S. Honjo, T. Masuda, V-t Characteristics of Partial Discharge Inception in Liquid Nitrogen/PPLP Composite Insulation System for HTS Cable. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 9, No. 6, December 2002
13. N. Hayakawa, T. Kobayashi, M. Hazeyama, T. Takahashi, K. Yasuda, H. Okubo, Partial discharge inception characteristics of LN2-polypropylene laminated paper composite insulation system for high temperature

- superconducting cables. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 12, No. 1; February 2005
14. Galakhov I. V., Garanin S. G. , Kirillov G. A. , Murugov V. M. , Sukharev S.A., Capacitor bank of 120MJ, 22 kV for high-power Nd-glass laser of ISKRA-6 facility: Conceptual design 12th IEEE International Pulsed Power Conference, 1999. Digest of Technical Papers.
  15. Guido Picci and Maurizio Rabuffi, Pulse handling capability of energy storage metallized film capacitors, IEEE Transactions on plasma science, Vol. 28, No. 5, October 2000
  16. Β.Κ. Παπαδιάς, Ε.Α. Λεωνιδάκη, Επίδραση των Ευέλικτων Συστημάτων Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας (FACTS) στη Λειτουργία των Συστημάτων Ηλεκτρικής, Τεχνικά Χρονικά Επιστημονική Έκδοση ΤΕΕ, ΙΙΙ, τεύχος 1-2 2002
  17. StefanosManias HARMONIC TREATMENT IN INDUSTRIAL POWER IEEE PESC-02, JUNE 2002
  18. G. C. Montanari and D. Fabiani, The effect of nonsinusoidal voltage on intrinsic aging of cable and capacitor insulating materials. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 6 No. 6, December 1999
  19. R. Schwodiauer, G. S. Neugschwandtner, K. Schratlbauer, M. Lindner, M.S. Vieytes, S. Bauer-Gogonea and S. Bauer, Preparation and characterization of novel piezoelectric and pyroelectric polymer electrets. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 7 No. 4, August 2000
  20. J. Hillenbrand and G.M. Sessler, Stacked piezoelectret microphones of simple design and high sensitivity, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 13, No. 5, October 2006
  21. J. Hillenbrand and G. M. Sessler, Quasistatic and dynamic piezoelectric coefficients of polymer foams and polymer film systems, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 11, No. 1; February 2004

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών ελαίων

Η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των ηλεκτρομονωτικών ελαίων και οι διάφορες χρήσεις τους σε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό είναι το αντικείμενο της συγκεκριμένης έρευνας. Στην ανάλυση της χρήσης των ηλεκτρομονωτικών ελαίων, δίνεται έμφαση στη συσκευή του μετασχηματιστή ισχύος, λόγω της λειτουργικής και οικονομικής σημασίας του για το ηλεκτρικό δίκτυο. Γίνεται αναφορά στους βασικούς λόγους αστοχίας του ηλεκτρολογικού εξοπλισμού που χρησιμοποιεί λάδι για ηλεκτρομόνωση και σύντομη παρουσίαση της εξέλιξης των ηλεκτρομονωτικών ελαίων.

Στόχος είναι ο έλεγχος της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του ελαίου και η αντιστροφή πιθανών αρνητικών φαινομένων γήρανσης εξαιτίας παραπροϊόντων. Η ιδέα για την υλοποίηση του στόχου είναι η προσθήκη νανο-σωματιδίων χαμηλής συγκέντρωσης στο διηλεκτρικό υγρό (ορυκτέλαιο), σχηματίζοντας ένα μίγμα του οποίου θα μελετάμε τη διηλεκτρική συμπεριφορά.

Στη συνέχεια, ανιχνεύονται πειραματικά τα φαινόμενα πόλωσης που εισάγονται από την ρύπανση νανοσωματιδίων σε παραφινέλαιο, ένα οργανικό μονωτικό υγρό, που αποτελεί το κύριο συστατικό των ηλεκτρομονωτικών ελαίων και εμφανίζει ανάλογη ηλεκτρική συμπεριφορά. Χρησιμοποιήθηκαν τεχνητά δείγματα τα οποία περιελάμβαναν κόνιες από τα οξείδια  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σε συγκεντρώσεις έως 5% w/v στο υγρό παραφινέλαιο. Εξετάστηκε η σχετική διηλεκτρική σταθερά και η εφαπτομένη απωλειών ( $\tan\delta$ ) των μιγμάτων και του καθαρού υγρού δείγματος αναφοράς στην περιοχή συχνοτήτων 20 Hz έως 1 MHz, με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο πεδίο της συχνότητας.

Η μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του μονωτικού λαδιού, που γίνεται με την προσθήκη νανο-σωματιδίων μπορεί να αξιοποιηθεί :

- Στον έλεγχο των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του διηλεκτρικού υγρού. π.χ. Ανάλογα με την εφαρμογή μπορεί να ήταν επιθυμητό να αυξήσουμε τη διηλεκτρική σταθερά κρατώντας τις διηλεκτρικές απώλειες σε ένα επιθυμητό επίπεδο
- Στην γνώση της μεταβολής των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του λαδιού με την πιθανή εμφάνιση των νανοσωματιδίων σαν παραπροϊόντα από τη διάβρωση του OFEE και στην αιτιολόγηση της απόκρισης τους με βάση τα φαινόμενα

διεπιφανειακής πόλωσης και τους παράγοντες που την επηρεάζουν

- Στην ανίχνευση ιδιοτήτων που αντιστρέφουν τα φαινόμενα γήρανσης του λαδιού.

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η προσθήκη νανοκρυστάλλων σε λάδι μετασχηματιστών βελτιώνουν τη διηλεκτρική αντοχή του λαδιού. Η προσθήκη ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων προκαλεί πιο αργή διηλεκτρική διάσπαση στο μονωτικό λάδι. Έχει παρατηρηθεί ότι κάποια ημιαγωγιμα νανοσωματίδια (magnetite) λειτουργούν σαν παγίδες ηλεκτρονίων σε ηλεκτρικά καταπονημένα λάδια μετασχηματιστών, με αποτέλεσμα τα γρήγορα ηλεκτρόνια να μετατρέπονται σε αργά κινούμενα φορτισμένα σωματίδια. Δηλαδή, έχουμε επιβράδυνση της κίνησης του διαρρέοντος φορτίου, κι αυτό εξηγεί το παράδοξο ότι έχουμε ουσιαστικά μεγαλύτερη αντοχή σε ηλεκτρική διάσπαση σε σχέση με το σκέτο λάδι. Το παραπάνω εντείνει το ενδιαφέρον μας για την διηλεκτρική μελέτη λαδιού με προσθήκη ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων.

## **5.1 Μονωτικά έλαια**

### **5.1.1 Γενικά**

Η ενταντική αύξηση της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας απαιτεί συστήματα μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας όλο και μεγαλύτερης τάσης. Ταυτόχρονα πρέπει να εξασφαλίζεται η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αντοχή στις διάφορες ηλεκτρικές καταπονήσεις με τη χρήση κατάλληλων μονωτικών υλικών. Τα υγρά που χρησιμοποιούνται ως μονωτικά είναι μέρος μια ομάδας διηλεκτρικών υγρών και είναι γνωστά σαν υγρά, ουσιώδη για την παραγωγή, μεταφορά, διανομή και βιομηχανική χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας. Ο ρόλος που παίζουν τα μονωτικά υγρά είναι σημαντικός αν και η αξία επί του συνόλου του σχετικού ηλεκτρικού εξοπλισμού είναι μόλις το 2%.

Ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υγρά μονωτικά είναι τα μονωτικά έλαια, που προέρχονται από την κλασματική απόσταξη του πετρελαίου. Τα μονωτικά λάδια είναι τα πλέον εύχρηστα καθώς διατίθενται σε αφθονία και σε σχετικά χαμηλό κόστος. Οι ιδιότητες που κάνουν το μονωτικό λάδι κατάλληλο για χρήση σε ηλεκτροτεχνικές συσκευές, είναι ο συνδυασμός μεγάλης διηλεκτρικής αντοχής με την ικανότητα να απάγει τη θερμότητα που αναπτύσσεται στην λειτουργία των συσκευών. Επιπλέον χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με στερεά μονωτικά, καθώς τα



προστατεύει από την υγρασία και την ελεύθερη επαφή με τον αέρα και έχει την χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά που μπορεί να έχει ένα υγρό.

Ένας περιορισμός που τίθεται στην χρησιμοποίηση των μονωτικών λαδιών είναι η μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία λειτουργίας τους. Ο περιορισμός αυτός τίθεται αφενός μεν γιατί η υψηλή θερμοκρασία συντελεί στην ταχεία αποσύνθεση των λαδιών και αφετέρου επειδή σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχει κίνδυνος δημιουργίας εκρηκτικών ατμών και αναφλέξεως. Κατά τους γερμανικούς κανονισμούς VDE η μέγιστη θερμοκρασία διαρκούς λειτουργίας δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 95° C, ενώ οι αμερικάνικοι κανονισμοί επιβάλλουν θερμοκρασίες κάτω των 90° C.

Υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας και την επαφή με το οξυγόνο τα μονωτικά λάδια οξειδώνονται. Τα προϊόντα της οξείδωσης είναι πτητικά οξείδια, νερό, το οποίο παραμένει διαλυμένο στο λάδι και μειώνει σημαντικά τη διηλεκτρική του αντοχή και ιζήματα τα οποία αποφράζουν τους οχετούς κυκλοφορίας του λαδιού και παρεμποδίζουν την ψύξη της συσκευής. Τα ενδιάμεσα προϊόντα οξείδωσης που παράγονται, προσβάλλουν επίσης τα στερεά μονωτικά με τα οποία συνδυάζεται το λάδι, που είναι κυρίως το χαρτί, και μειώνουν τη μηχανική τους αντοχή στην οποία στηρίζεται συχνά η συγκράτηση των διαφόρων μελών της συσκευής όπως π.χ. συμβαίνει με τα τυλίγματα των μετασχηματιστών.

Εκτός από την υψηλή θερμοκρασία η ταχύτητα με την οποία προχωρεί η οξείδωση ενός μονωτικού λαδιού εξαρτάται επίσης από την προέλευση και το βαθμό διυλίσεως του. Συνήθως υπάρχει ένας βέλτιστος βαθμός διυλίσεως για τον οποίο η ταχύτητα οξείδωσης παρουσιάζει ένα ελάχιστο. Η επαφή του λαδιού με διάφορα μέταλλα και κυρίως με χαλκό επιταχύνει σημαντικά την οξείδωση. Η επαφή με μόλυβδο συντελεί στη σαπωνοποίηση του λαδιού. Για αυτό η παρουσία γυμνού χαλκού ή μολύβδου σε επαφή με μονωτικό λάδι, πρέπει να αποφεύγεται κατά την κατασκευή ηλεκτρικών συσκευών.

Για την αποτελεσματική ψύξη των ρευστών για την απαγωγή της θερμότητας, στην περίπτωση των μετασχηματιστών αλλά και για να μην παρεμποδίζεται η ελεύθερη κίνηση των κινητών μελών διακοπών, είναι κατά κανόνα επιθυμητό ένα χαμηλό ιξώδες.

Ο βαθμός Engler αποτελεί το λόγο του χρόνου που χρειάζεται ένα ρευστό για να διαρρεύσει από ένα δοχείο με κανονισμένο άνοιγμα, προς το χρόνο που

χρειάζεται για να διαρρευσει ίση ποσότητα νερού. Για τη μέτρηση του ιξώδους υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι και μονάδες.

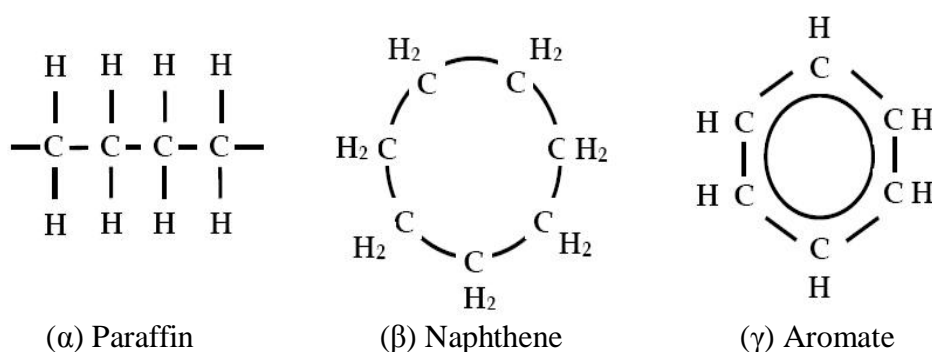
## 5.1.2 Προέλευση και παραγωγή μονωτικών

### 5.1.2.1 Αργό πετρέλαιο

Ηλεκτροτεχνικά υγρά, του τύπου λαδιού, προέρχονται από ακατέργαστο πετρέλαιο, που σχηματίζεται από ενταφιασμό και σήψη φυτικής ύλης ή από την επίδραση νερού πάνω στο ορυκτό ανθρακασβέστιο. Το αργό πετρέλαιο αποτελείται βασικά από υδρογονάνθρακες, που μπορούν να καταταγούν σε τρεις ομάδες:

- α) αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- β) παραφινικοί υδρογονάνθρακες
- γ) ναφθενικοί υδρογονάνθρακες

Στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες τα άτομα του άνθρακα ενώνονται μεταξύ με απλό δεσμό, σχηματίζοντας έναν τουλάχιστον δακτύλιο και καλούνται "κορεσμένοι" υδρογονάνθρακες. Στους παραφινικούς και ναφθενικούς υδρογονάνθρακες, δύο ή περισσότερα άτομα άνθρακα ενώνονται με απλό ή πολλαπλό δεσμό σχηματίζοντας πολλαπλή αλυσίδα και καλούνται "ακόρεστοι". Είναι περισσότερο σταθεροί υδρογονάνθρακες σε σχέση με τους αρωματικούς.



**Σχήμα 5.1** Ενώσεις υδρογονανθράκων

Υδρογονάνθρακες, που έχουν απλά και μικρά μόρια, βρίσκονται υπό κανονική θερμοκρασία και πίεση, σε αέρια κατάσταση. Οι υδρογονάνθρακες με σύνθετα και μεγάλα μόρια βρίσκονται σε ρευστή κατάσταση, ενώ οι υδρογονάνθρακες με πιο μεγάλα και πολυσύνθετα μόρια βρίσκονται σε στερεά κατάσταση. Με βάση την παραπάνω κατάταξη των υδρογονανθράκων, η πλέον

σύγχρονη και ευρέως χρησιμοποιούμενη ταξινόμηση του αργού πετρελαίου είναι αυτή του U.S. Bureau of Mines, όπου ένα ακατέργαστο τοποθετείται σε μια από τις παρακάτω 9 κατηγορίες, που περιγράφονται με συνδυασμό της συμφωνίας παραφινικών, ενδιάμεσων και ναφθενικών βάσεων.

Τάξη	Πετρέλαιο
1	παραφινικό
2	παραφινικό-ενδιάμεσο
3	ενδιάμεσο-παραφινικό
4	ενδιάμεσο
5	ενδιάμεσο-ναφθενικό
6	ναφθενικό-ενδιάμεσο
7	ναφθενικό
8	παραφινικό-ναφθενικό
9	ναφθενικό-παραφινικό

**Πίνακας 1** Ταξινόμηση αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο της πρώτης κατηγορίας περιέχει σε μεγάλη αναλογία (πάνω από 66%) παραφινικούς υδρογονάνθρακες και σε μικρή αναλογία ναφθενικούς και αρωματικούς. Στην αναλογία αυτή υπάρχει σε μεγάλη αναλογία κερί και σε μικρή άσφαλτος. Το αργό πετρέλαιο της έβδομης κατηγορίας περιέχει σε μεγάλη αναλογία (πάνω από 66%) ναφθενικούς υδρογονάνθρακες και σε μικρή αναλογία παραφινικούς και αρωματικούς. Στην αναλογία αυτή υπάρχει σε μεγάλη αναλογία άσφαλτος και σε μικρή κερί.

Το μεγαλύτερο ποσοστό αργού πετρελαίου ανήκει στην τέταρτη κατηγορία, που περιέχει υδρογονάνθρακες όλων των ομάδων σε σχετικά μεγάλη αναλογία και τα μόρια του είναι σε δακτυλιοειδή μορφή.

#### **5.1.2.2 Παραγωγή μονωτικών λαδιών**

Όπως αναφέραμε τα μονωτικά λάδια παράγονται από την κατεργασία μονωτικών λαδιών και οι μέθοδοι είναι δύο:

- **ο διαχωρισμός κλασμάτων με απόσταξη (κλασματική απόσταξη):** Το εκλεγμένο πετρέλαιο θερμαίνεται, εξατμίζεται και οι ατμοί που συμπυκνώνονται σε διάφορες θερμοκρασίες και σχηματίζουν υγρά αποστάγματα. Η απόσταξη εφαρμόζεται σε συνθήκες κενού, διότι σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης απαιτείται μεγάλη θερμοκρασία που μπορεί να οδηγήσει σε αποσύνθεση του λαδιού.
- **η διύλιση:** Μετά την απόσταξη έχουμε τη διαδικασία καθαρισμού και την επεξεργασία με οξέα, δηλαδή το στάδιο της διύλισης. Παλαιότερα η διύλιση περιοριζόταν στην εντατική επεξεργασία των μονωτικών λαδιών με οξέα μόνα ή σε συνδυασμό με διαλύτες. Όταν η διύλιση είναι μικρή το παραγόμενο λάδι αποσυντίθεται γρήγορα και μέσα σε αυτό δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες λάσπης (sludge). Όταν πάλι η διύλιση είναι μεγάλη, το λάδι που παράγεται αποσυντίθεται γρήγορα, η οξύτητα αυξάνεται με ταχύ ρυθμό ενώ η λάσπη που σχηματίζεται αρχικά είναι περιορισμένη. Υπάρχει πάντα ένα βέλτιστο σημείο διύλισης. Με τη διύλιση πρέπει να εξαλειφθεί ένα ποσοστό αρωματικών ενώσεων ώστε να περιοριστεί η δημιουργία οξέων, προκειμένου να μην αυξηθεί γρήγορα η οξύτητα και διαβρωθούν τα μεταλλικά μέρη της ηλεκτρικής συσκευής.

Οι σύγχρονοι τρόποι διύλισης σε συνδυασμό με τη βελτίωση των διαλυτών δίνουν λάδια πολύ καλής ποιότητας, που μπορούν να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις των συσκευών υψηλής τάσης. Ένας από αυτούς είναι η διύλιση με  $H_2$ , όπου το λάδι έρχεται σε επαφή με υδρογόνο υπό μεγάλη θερμοκρασία με τη βοήθεια ειδικών καταλυτών.

Γενικά κατά την παραγωγή μονωτικών λαδιών πρέπει να δώσουμε προσοχή ώστε να παράγουμε λάδι με καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, οξειδωτική σταθερότητα και όπου είναι απαραίτητο καλές ιδιότητες του απορροφούμενου αερίου καθώς και μικρή ποσότητα θείου και αζώτου. Αν και τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μεταβολές στις μεθόδους διύλισης δεν έχει γίνει μεγάλη αλλαγή στα χαρακτηριστικά του προϊόντος εδώ και δεκαετίες. Μεγάλη προσοχή έχει δοθεί σε βελτιώσεις και στην τεχνική εξασφάλισης σταθερότητας με δοκιμές που αφορούν την ποιότητα του λαδιού.

### 5.1.3 Είδη μονωτικών λαδιών

Σε αυτή την παράγραφο θα αναφέρουμε και θα αναλύσουμε τα βασικά χαρακτηριστικά των μονωτικών ελαίων που χρησιμοποιούνται στα συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας. Βέβαια αναλόγως με την εφαρμογή που χρησιμοποιούμε τα λάδια υπάρχουν και ιδιαιτερότητες και άλλες απαιτήσεις. Κατά την ανάλυση δίνεται μια μεγαλύτερη έμφαση στις εφαρμογές των μετασχηματιστών.

#### 5.1.3.1 Ορυκτέλαια

Τα έλαια που χρησιμοποιούνται ευρέως στον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό είναι τα ορυκτέλαια, τα οποία προέρχονται από τη διύλιση των υδρογονανθράκων που συλλέγονται κατά την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Χημικά τα ορυκτέλαια έχουν μια σύνθετη δομή των βασικών υγρών υδρογονανθράκων όπως:

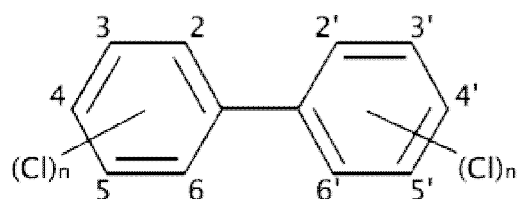
- paraffin (αλκάνιο) : 40-60%
- naphthene (κυκλο-αλκάνιο) : 30-50%
- aromatic : 5-20%
- olefin (αλκένιο) : 1%

Ο συνδυασμός καλής συμπεριφοράς σε σχέση με τη γήρανσή του και το χαμηλό ιξώδες κάνουν τα ορυκτέλαια καλούς μονωτές και ψυκτικούς συντελεστές. Οι βασικές ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες είναι η ισχυρή θερμική αντοχή και η μη υγροσκοπικότητα. Τα βασικά προτερήματά τους είναι η ποικίλη διαθεσιμότητά του και το χαμηλό κόστος τους. Τα ορυκτέλαια έχουν σχετικά χαμηλή διηλεκτρική σταθερά, αλλά εκδηλώνουν ένα χαμηλό σημείο ανάφλεξης και είναι ελαφρώς τοξικά. Επίσης, έχουν το αρνητικό ότι σε περίπτωση διαρροής μετασχηματιστή ή πυρκαγιάς θέτουν σε κίνδυνο το περιβάλλον. Για αυτό στις θέσεις εγκατάστασης των μετασχηματιστών, ανάλογα με το μέγεθός τους και με το αν εγκαθίστανται σε κλειστούς ή ανοικτούς χώρους, προβλέπονται από τους κανονισμούς ειδικές διαμορφώσεις των δαπέδων, ώστε σε περίπτωση διαρρήξεως του κιβωτίου και διαρροής ή αναφλέξεως του λαδιού, να απάγεται χωρίς να δημιουργεί κίνδυνο μετάδοσης της φωτιάς. Επιπλέον αν οι ατμοί του λαδιού αναμιχθούν με ατμοσφαιρικό αέρα, είναι δυνατό να προκαλέσουν ισχυρό εκρηκτικό μίγμα με αποτέλεσμα υπό ορισμένες συνθήκες να προκληθεί ισχυρή έκρηξη.

#### 5.1.3.2 Έλαια που περιέχουν PCBs

Αρχικά, τα μονωτικά λάδια που χρησιμοποιήθηκαν βασιζόταν σε προϊόντα ορυκτελαίων, αλλά αργότερα τα συνθετικά λάδια που βασίστηκαν στα PCBs, λόγω της χαμηλής αναφλεξιμότητάς τους υιοθετήθηκαν σε μια σειρά εφαρμογές ως

μονωτικός και ψυκτικός εξοπλισμός. Τα PCBs (Poly-chlorinated Biphenyls, Πολυχλωριωμένα διφαινύλια) είναι μια κατηγορία χημικών ενώσεων που σχηματίζονται από την προσθήκη χλωρίου ( $\text{Cl}_2$ ) στο διφαινύλιο ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ), το οποίο είναι μια δομή διπλού δακτυλίου, που περιλαμβάνει δύο δακτύλιους βενζολίου με 6 άτομα άνθρακα τα οποία ενώνονται με ενιαίο δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Η φύση ενός "αρωματικού" δακτυλίου (βενζολίου) επιτρέπει μια μοναδική σύνδεση σε κάθε άνθρακα και επομένως υπάρχουν 10 πιθανές θέσεις για την τοποθέτηση του χλωρίου (στη θέση του υδρογόνου στο διφαινύλιο).



**Σχήμα 5.2** Χημική δομή των PCBs. Οι πιθανές θέσεις των ατόμων Cl στους δακτύλιους βενζολίου σημειώνονται με νούμερα στα άτομα άνθρακα

Τα έλαια αυτά είναι γνωστά και με τις εμπορικές τους ονομασίες ως Pyralen, Chlophen (κλοφέν), Askarel, Inerteen, Chrovextol κλπ και **υπερτερούν** έναντι των ορυκτών στα παρακάτω:

- Αναφλέγονται δύσκολα
- Όταν αναφλεγούν καίγονται πολύ δύσκολα (λόγω των περιεχόμενων χλωριόντων)
- Έχουν υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά
- Στις ξαφνικές αυξήσεις ηλεκτρικών φορτίων μεταβάλλεται σημαντικά το ιξώδες τους με παράλληλη αύξηση της ειδικής θερμότητας και θερμοαγωγιμότητας τους, πράγμα που τα αναδεικνύει σε πολύ καλά ψυκτικά μέσα

Όμως έχουν και σημαντικά **μειονεκτήματα**, που τα εμποδίζουν να αντικαταστήσουν τα καθαρά ορυκτέλαια και αυτά είναι τα εξής:

- Μερικά από αυτά είναι ισχυρά διαλυτικά και μπορούν να προξενήσουν ζημιά στα μονωτικά μέσα όπως βερνίκια, τσιμούχες, κλπ
- Σχηματίζουν διαλύματα με τα ορυκτά έλαια, που διαχωρίζονται εύκολα
- Αρκετά είναι τοξικά και για αυτό απαιτούν προσοχή και μέτρα προφύλαξης

από επαφή με αυτά και αποφυγή παρατεταμένης εισπνοής σε κλειστούς χώρους

- Η καύση τους παράγει παραπροϊόντα, όπως υδροχλώριο, πολυχλωριωμένες διβενζοδιοξίνες τα οποία είναι ισχυρά τοξικά και πολύ επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία

Λόγω των δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία στα μέσα του 1970 με βάση τους κανονισμούς της EPA περιορίστηκε η παραγωγή, το εμπόριο και η χρήση των PCBs. Συγκεκριμένα έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν καρκίνο στα ζώα καθώς και διάφορες άλλες καρκινικές επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό σύστημα, το αναπαραγωγικό και το νευρικό σύστημα και στο ενδοκρινικό σύστημα των ζώων. Οι μελέτες στους ανθρώπους παρέχουν στοιχεία για πιθανή καρκινογόνο δράση των PCBs. Οι διαφορετικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων μπορούν να συσχετιστούν, δεδομένου ότι οι αλλαγές σε ένα σύστημα μπορεί να έχουν σημαντικές επιπτώσεις σε άλλα συστήματα του σώματος .

Σήμερα τα μονωτικά υγρά που περιέχουν PCBs στην υψηλή τάση δεν χρησιμοποιούνται. Η ισχύουσα νομοθεσία απαιτεί ότι πολλοί, αλλά όχι όλοι οι μετασχηματιστές που περιέχουν PCBs πρέπει να αποσυρθούν. Είναι γεγονός ότι πολλές από τις διατάξεις, που βρίσκονται σε πολυετή λειτουργία, είναι πιθανόν να περιλαμβάνουν ηλεκτρομονωτικά ορυκτέλαια, τα οποία εμπεριέχουν μικρές περιεκτικότητες σε πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PolyChlorinated Biphenyls, PCBs), η εισαγωγή των οποίων γίνεται είτε εκ κατασκευής είτε ως προϊόντα επιμόλυνσης του κύκλου ζωής τους. Οι επιμολύνσεις συνήθως προκύπτουν μέσα από μολυσμένα φίλτρα αφύγρανσης, ή/και αναμίξεις δειγμάτων και συχνά επαυξάνουν την πρόσθετη ποσότητα των PCBs. Αυτά, οδηγούνται στο χαρτί της μόνωσης και πρακτικά δεν μπορεί να αφαιρεθούν από τη διάταξη του ΜΣ.

Σε πολλές περιπτώσεις οι μονάδες που λειτουργούν μπορεί να περιέχουν ακόμη PCB σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, που βελτιώνει την ηλεκτρική τους απόδοση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, τα αποδεκτά όρια για τα περιεχόμενα PCBs στο έλαιο των μετασχηματιστών, μειώθηκαν πρόσφατα στις Η.Π.Α. από τα 50 ppm στα 2 ppm και η μέτρησή τους γίνεται από εξειδικευμένα εργαστήρια σύμφωνα με ειδικά πρότυπα μετρήσεων . Η ποσότητα αυτή της πρόσμιξης θεωρείται κρίσιμη, προκειμένου να δοθεί έγκριση για τη θερμική καταστροφή των διατάξεων και υλικών, που έχουν ήδη ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους. Χρειάζεται προσοχή, καθώς η καύση αντικειμένων που εμπεριέχουν PCBs, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις,

οδηγεί στο σχηματισμό διοξεινών στην ατμόσφαιρα, οι οποίες μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις και μέσω της αναπνευστικής και τροφικής οδού καταλήγουν στους ανθρώπινους οργανισμούς -Οι διοξίνες κυρίως προσβάλλουν το ανοσοποιητικό σύστημα του ανθρώπου και ευθύνονται για σειρά καρκινογενέσεων-. Σε διαφορετική περίπτωση, είναι αναγκαία η χημική καταστροφή (αντί της θερμικής) γεγονός που εμπεριέχει πολύπλοκες χημικές διεργασίες.

#### **5.1.3.3 Άλλα ηλεκτρομονωτικά έλαια**

Ψάχνοντας για μη-τοξικά και δυσανάφλεκτα αντικατάστατα των συνθετικών λαδιών με PCBs, αυτά που προορίζονται είναι τα σιλικονούχα λάδια, οι εστέρες και τα φυτικά έλαια.

##### **5.1.3.3.1 Υγροί εστέρες**

Οι υγροί εστέρες αποτελούνται από πενταερυθριτολ-τετραεστέρες (pentaerythritol tetraester) και διάφορα λιπαρά οξέα, και οι χημικές δομές τους δίνονται στη βιβλιογραφία. Δεν είναι τοξικοί, αφομοιώνονται εύκολα από μικροοργανισμούς και έχουν χαμηλή πίεση ατμών στις θερμοκρασίες λειτουργίας μετασχηματιστών υψηλής τάσης (20° C έως 90° C). Κατά την καύση τους δεν παράγουν διοξίνες ή τοξικά προϊόντα και έχουν πολύ καλή βιοδιασπασιμότητα. Οι υγροί εστέρες έχουν καλές φυσικοχημικές ιδιότητες, ενώ το μεγαλύτερο πλεονέκτημά τους είναι η ικανότητά τους να στεγνώνουν τη στερεά μόνωση (εμποτισμένο χαρτί) από τα ελίγματα των μετασχηματιστών. Εντούτοις, είναι επιρρεπείς σε πιθανή υδρόλυση λόγω του υψηλού βαθμού κορεσμού τους .

##### **5.1.3.3.2 Υγρά σιλικόνης**

Τα υγρά σιλικόνης ανήκουν χημικά στα πολύ-διμεθυλοσιλοξάνια (polydimethyl siloxanes), και οι χημικές δομές τους δίνονται στη βιβλιογραφία. Οι μετασχηματιστές στους οποίους χρησιμοποιούνται πληρούν τις περισσότερες από τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις και τις απαιτήσεις πυροπροστασίας. Τα υγρά σιλικόνης είναι περιβαλλοντικά ουδέτερα, και δρουν ως επιβραδυντικά σε περίπτωση πυρκαγιάς. Επιπλέον, σε περίπτωση διαρροής δεν απειλούν τους ζωντανούς οργανισμούς. Όσον αφορά στις ιδιότητες και την ψυκτική τους ικανότητα, τα υγρά σιλικόνης μπορούν να συγκριθούν με τα ορυκτέλαια. Τα υγρά σιλικόνης είναι άχρωμα και χαρακτηρίζονται από την πολύ χαμηλή θερμοκρασία ροής τους, συγκρινόμενα με τα ορυκτέλαια, ακόμα κι αν το ιξώδες τους είναι υψηλότερο.



#### 5.1.3.3.3 Φυτικά έλαια

Για περισσότερο από 100 χρόνια τα ορυκτέλαια κυριαρχούν στο χώρο ηλεκτρομονωτικών υγρών που χρησιμοποιούνται κυρίως στους μετασχηματιστές ισχύος. Η τεράστια αυτή δημοτικότητα τους οφείλεται στις πολύ καλές διηλεκτρικές και ψυκτικές τους ιδιότητες. Στην εποχή μας όμως για λόγους που αναφέρουμε παρακάτω γεννήθηκε η ανάγκη αντικατάστασής τους. Αυτοί οι λόγοι είναι οι εξής:

- Τα ορυκτέλαια χαρακτηρίζονται από πολύ μικρή βιοδιασπασιμότητα. Μπορούν πολύ εύκολα να μολύνουν το έδαφος και κατά συνέπεια τον υδροφόρο ορίζοντα. Το πρόβλημα αυτό οξύνεται αν σκεφτεί κανείς ότι οι περισσότεροι μετασχηματιστές είναι εγκατεστημένοι κοντά σε πυκνοκατοικημένες περιοχές.
- Τα αποθέματα πετρελαίου μειώνονται δραματικά, αφού δεν έχει βρεθεί καμμία εναλλακτική πηγή ενέργειας ακόμα που να τύχει ευρείας διάδοσης και πιστεύεται ότι θα υπάρξει σοβαρή έλλειψη κατά τα μέσα του αιώνα που διανύουμε.
- Τα συνθετικά έλαια (PCBs) που κατά καιρούς κατασκευάστηκαν, αποδείχθηκαν βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία.

Αυτά τα προβλήματα οδήγησαν στην αναζήτηση νέων πηγών για την παρασκευή ηλεκτρομονωτικών ελαίων, με κύριο πεδίο την ανάπτυξη φυτικών ελαίων. Από τα τέλη του 1962 είχε ήδη προταθεί η χρήση φυτικών ελαίων (βαμβακέλαιο, καστορέλαιο) σε πυκνωτές. Το 1971, Ινδοί ερευνητές πρότειναν τη χρήση ελαίου καρύδας και φυστικέλαιου σε συσκευές ισχύος. Στη συνέχεια όμως το 1974, η ίδια ομάδα ερευνητών αποφάνθηκε ότι το πλέον κατάλληλο έλαιο για χρήση σε πυκνωτές ήταν το καστορέλαιο. Σε αυτό το συμπέρασμα κατέληξαν και άλλοι ερευνητές, κατά το διάστημα 1979-1983. Κατά το 1985 μια αμερικάνικη ευρεσιτεχνία περιέγραψε την πιθανή χρήση σογιέλαιου σε πυκνωτές. Το 1990 το έλαιο από σπόρους ελαιοκράμβης έγινε το κέντρο του ενδιαφέροντος. Επειδή αυτό το έλαιο δεν ήταν βρώσιμο και υπήρχε σε μεγάλες ποσότητες η χρήση του ήταν ελπιδοφόρα.

Η χρήση φυτικών ελαίων σε μετασχηματιστές ισχύος, όμως, απαιτούσε περαιτέρω επεξεργασία τους, αφού χρειαζόνταν ισχυρότερες ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες. Τα έλαια αυτά θα έπρεπε να είναι απαλλαγμένα από αγώγιμα ιοντικά κατάλοιπα, και τα φυτικά έλαια που κυκλοφορούν στο εμπόριο δεν έχουν τέτοιες ιδιότητες. Το πρώτο φυτικό έλαιο που παράχθηκε για εμπρική χρήση σε μετασχηματιστές ισχύος ήταν το BIOTEMP, το 1999. Βάση του ήταν φυτικό έλαιο με

περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 80% σε έλαιο που παράχθηκε από επιλεγμένους καρπούς μετά από γενετικές τροποποιήσεις τους.

Παρακάτω δίνεται ένας τυπικός πίνακας σύγκρισης των λαδιών σε σχέση με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους:

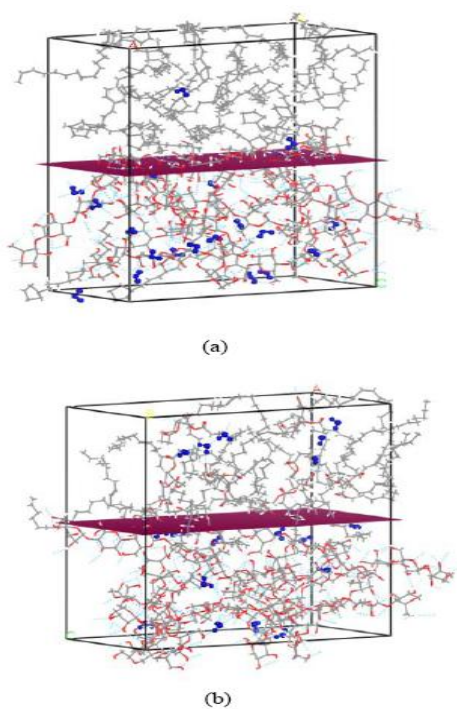
Ιδιότητα	Ορυκτέλαιο	Σιλικόνες	Φυτικά	Εστέρες
Διηλεκτρική σταθερά ( $\epsilon_r$ )	2,2	2,71	3,1	3,3
Εφαπτομένη απωλειών - 90°C	$>10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$
Σημείο ανάφλεξης	130-135	300	310	257
	C			
Σημείο καύσης	150-175	340	355	310
	C			
Διαλυτότητα στο νερό (20°C)	45	200	1200	2700
	pm			
Τάση διάσπασης	68	73	85	89
	V			
Τοξικότητα	ελαφρώς	OXI	OXI	OXI
Οξύτητα	0,01	-	0,06	0,01
Κινηματικό ιξώδες (25°C)	300	-	55-75	50
Χρώμα	Ανοιχτό κίτρινο	άχρωμο	Ανοιχτό κίτρινο	Ανοιχτό κίτρινο

**Πίνακας 2** Συγκριτικός πίνακας των βασικών ηλεκτρομονωτικών ελαίων

Λόγω του υψηλού τους κόστους και της χαμηλής διαθεσιμότητάς τους χρησιμοποιούνται μόνο σε εξειδικευμένες εφαρμογές. Οι εστέρες, τα σιλικονούχα λάδια και τα φυτικά έλαια ανήκουν στην κατηγορία υλικών με υψηλό σημείο ανάφλεξης (HFP- high fire point) και επομένως έχουν ελάχιστο σημείο ανάφλεξης

τους 300°C. Παρά ότι αυτά τα λάδια είναι και οικολογικά και έχουν χαμηλή αναφλεξιμότητα, χαρακτηρίζονται ως υγροσκοπικά (ή υδρόφιλα) καθώς έχουν μεγάλη απορρόφηση της υγρασίας, η οποία σε θερμοκρασία δωματίου είναι πάνω από 200ppm σε σύγκριση με 45ppm των ορυκτέλαιων. Επομένως, εφόσον η υγρασία αποτελεί το μεγαλύτερο εχθρό των μονώσεων, ιδίως στη συχνότητα λειτουργίας των δικτύων, αλλά και λόγω των άλλων λόγων που αναφέραμε προτιμούμε τα ορυκτέλαια.

Με βάση το παρακάτω διάγραμμα δύο φάσεων (υγρή-στερεά) φαίνεται ότι τα περισσότερα μόρια νερού για το ορυκτέλαιο συγκεντρώνονται στο μονωτικό χαρτί, ενώ για το φυτικό έλαιο αρκετά μόρια συγκεντρώνονται και στο έλαιο. Αυτή η προσομοίωση δείχνει ξεκάθαρα την υγροσκοπικότητα των φυτικών ελαίων [15].



**Σχήμα 5.3** Προσομοίωση της κατανομής μορίων του νερού (a) σε ορυκτέλαιο-χαρτί (b) σε φυτικό έλαιο-χαρτί

Επίσης, όπως παρατηρούμε από τον πίνακα, πέρα από το ότι είναι σχετικά υγροσκοπικά τα φυτικά έλαια έχουν σχετικά αυξημένο βαθμό οξύτητας, πράγμα που σημαίνει πιο έντονη διαβρωτική ικανότητα στα μεταλλικά μέρη των συσκευών. Ακόμη, τα φυτικά έλαια, οι εστέρες και οι σιλικόνες έχουν σε σχέση με τα ορυκτέλαια μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά και έχει παρατηρηθεί σημαντική αύξηση της εφαπτομένης απωλειών  $\tan\delta$  κατά τη γήρανση του λαδιού. Όλοι οι

παραπάνω παράγοντες αποτρέπουν την χρήση αυτών των λαδιών σαν ηλεκτρομονωτικά σε ευρεία γκάμα συσκευών.

#### 5.1.4 Μηχανισμοί διάσπασης μονωτικών

Το γενικό επίπεδο γνώσης επί της ηλεκτρικής διάσπασης σε υγρά είναι λιγότερο γνωστό από ότι είναι στην περίπτωση των αερίων ή ακόμη και των στερεών. Πολλές απόψεις για τη διάσπαση υγρών έχουν ερευνηθεί κατά τις τελευταίες δεκαετίες, αλλά τα ευρήματα και τα συμπεράσματα πολλών ερευνητών δε μπορούν να εναρμονιστούν και να παράγουν μια γενική θεωρία εφαρμόσιμη σε υγρά. Η κύρια αιτία για αυτήν την κατάσταση είναι η έλλειψη αναλυτικής θεωρίας όσο αφορά στη φυσική βάση της υγρής κατάστασης, η οποία θεωρία θα σχημάτιζε τη σκελετική δομή με την οποία οι παρατηρήσεις θα μπορούσαν να συγκριθούν και να συσχετισθούν.

Εντενείς ανασκοπήσεις των δημοσιευμένων δεδομένων επί του θέματος έχουν γίνει περιοδικά και οι πιο πρόσφατες περιλαμβάνουν αυτές των Lewis, Swann, Kok, Krasucki, Zaky, Hawley και Gallagher. Η όλη εργασία εμπίπτει γενικά σε δύο σχολές απόψεων. Η μια εξ αυτών επιχειρεί να ερμηνεύσει τη διάσπαση υγρών με ένα πρότυπο το οποίο είναι επέκταση της αέριας διάσπασης, στηριγμένο στον ιονισμό στοιβάδας των ατόμων που προκαλείται από κρούσεις ηλεκτρονίων μέσα στο εφαρμοζόμενο πεδίο. Τα ηλεκτρόνια θεωρούνται να εγχέονται από την κάθοδο στο υγρό είτε μέσω εκπομπής πεδίου, είτε μέσω θερμοϊονικού φαινομένου (Schottky) ενισχυμένου από το πεδίο. Αυτός ο τύπος μηχανισμού διάσπασης έχει θεωρηθεί ότι εφαρμόζεται σε ομογενή υγρά υπερβολικής καθαρότητας και δεν εφαρμόζεται σε εμπορικά εκμεταλλεύσιμη υγρή μόνωση.

Η δεύτερη σχολή ερμηνεύει τη διάσπαση των υγρών ως αποτέλεσμα παρουσίας ξένων σωματιδίων. Σε μια προσέγγιση έχει διατυπωθεί αξιωματικά ότι τα αιωρούμενα σωματίδια πολώνονται και είναι υψηλότερης διαπερατότητας από το υγρό. Ως αποτέλεσμα, αυτά υποβάλλονται σε μια ηλεκτρική δύναμη κατευθυνόμενη προς τη θέση μέγιστης έντασης. Με ηλεκτρόδια ομοιόμορφου πεδίου εκλαμβάνεται να εκκινεί από επιφανειακές ανωμαλίες των ηλεκτροδίων, οι οποίες εγείρουν τοπικές πεδιακές βαθμώσεις. Η συσσώρευση σωματιδίων συνεχίζεται και τείνει να σχηματίσει μία ζεύξη κατά μήκος του διακένου, η οποία οδηγεί σε έναρξη διάσπασης.

Οι ρύποι μπορεί επίσης να είναι αέριες φυσαλλίδες χαμηλότερης έντασης διάσπασης από το υγρό, περίπτωση κατά την οποία η διάσπαση της φυσαλλίδας

δύναται να πυροδοτήσει την πλήρη διάσπαση του υγρού. Οι βασικοί μηχανισμοί διάσπασης που εντοπίζονται αναλύονται παρακάτω.

- **Ηλεκτρονική διάσπαση**

Αμφότεροι οι μηχανισμοί εκπομπής πεδίου και θερμοϊονικής εκπομπής ενισχυμένης από πεδίο, έχουν θεωρηθεί υπεύθυνοι για το ρεύμα στην κάθοδο. Μελέτες αγωγής σε μονωτικά υγρά για υψηλά πεδία δείχνουν ότι τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα για το ρεύμα προσαρμόζονται καλά στην τύπου Schottky εξίσωση, στην οποία το ρεύμα είναι εξαρτημένο από τη θερμοκρασία. Μετρήσεις διάσπασης ωστόσο δείχνουν μικρή θερμοκρασιακή εξάρτηση. Αυτό υποδεικνύει ότι η καθοδική διαδικασία είναι μάλλον εκπομπή πεδίου παρά θερμοϊονική εκπομπή.

Μόλις το ηλεκτρόνιο εγχυθεί μέσα στο υγρό κερδίζει ενέργεια από το εφαρμοζόμενο πεδίο. Στην ηλεκτρονική θεωρία διάσπασης εικάζεται ότι μερικά ηλεκτρόνια κερδίζουν περισσότερη ενέργεια από το πεδίο, από ότι αυτά απολύουν σε κρούσεις με μόρια. Αυτά τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέχρι να κερδίσουν επαρκή ενέργεια για να ιονίσουν μόρια επί κρούσεων και εκκινήσουν στοιβάδα.

- **Μηχανισμός αιωρούμενων στερεών σωματιδίων**

Στερεοί ρύποι μπορούν να είναι παρόντες στο υγρό, είτε ως ίνες είτε ως διεσπαρμένα στερεά σωματίδια. Ας θεωρήσουμε ένα σφαιρικό σωματίδιο ακτίνας  $r$  και διαπερατότητας  $\epsilon$  να αιωρείται σε διηλεκτρικό υγρό διαπερατότητας  $\epsilon_{liq}$ . Τότε, εντός ενός πεδίου το σωματίδιο θα πολωθεί και θα υποστεί μια δύναμη που δίνεται από τη σχέση

$$F_e = \epsilon_{liq} r^3 = (\epsilon - \epsilon_{liq}) E \text{ grad} E / (E - 2 \epsilon_{liq})$$

Αυτή η δύναμη κατευθύνεται προς τη θέση μέγιστης έντασης αν  $\epsilon > \epsilon_{liq}$  αλλά για φυσαλλίδες  $\epsilon < \epsilon_{liq}$  κι αυτή έχει την αντίθετη κατεύθυνση. Η δοθείσα δύναμη από την εξίσωση αυξάνει καθώς η διαπερατότητα του αιωρούμενου σωματιδίου αυξάνει και για ένα αγώγιμο σωματίδιο, για το οποίο  $\epsilon \rightarrow \infty$ , η δύναμη γίνεται

$$F_e = F_\infty = r^3 E \text{ grad} E$$

Έτσι, η δύναμη παροτρύνει το σωματίδιο να κινηθεί στην περιοχή του ισχυρότερου πεδίου. Σε ένα διάκενο ομοιόμορφου πεδίου, ή διάκενο σφαιρών μικρού μήκους το ισχυρότερο πεδίο είναι στην ομοιόμορφη περιοχή. Αν η διαπερατότητα του σωματιδίου είναι υψηλότερη από αυτή του μέσου, τότε η παρουσία του στην περιοχή ομοιόμορφου πεδίου επιφέρει συγκέντρωση ηλεκτρικής ροής στην επιφάνεια του. Επιπρόσθετα σωματίδια θα ελκυσθούν στην περιοχή υψηλότερης συγκέντρωσης ροής

και με τον χρόνο θα ευθυγραμμιστούν από την κεφαλή προς τα πίσω σχηματίζοντας μια ζεύξη κατά μήκος του διακένου. Το πεδίο στο υγρό μεταξύ των σωματιδίων θα ενισχυθεί και αν αυτό φθάσει μια κρίσιμη τιμή, έπεται διάσπαση.

- **Διάσπαση κοιλότητας**

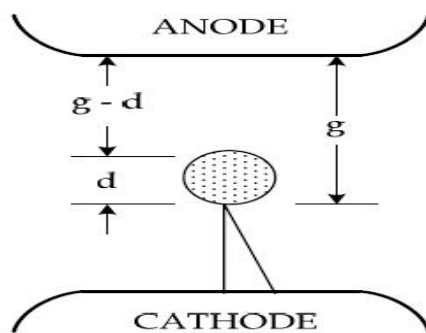
Μονωτικά υγρά δύναται να περιέχουν αέρια υπό τη μορφή φυσαλλίδων. Οι διαδικασίες μέσω των οποίων σχηματίζονται φυσαλλίδες περιλαμβάνουν:

- i. θυλάκια αέρα στην επιφάνεια ηλεκτροδίων
- ii. αλλαγές στη θερμοκρασία και την πίεση
- iii. αποσύνδεση προϊόντων μέσω ηλεκτρονικών κρούσεων, δίνοντας αφορμή για το σχηματισμό αέριων προϊόντων
- iv. εξάτμιση υγρού υπό εκκενώσεις τύπου κορώνας σε ακίδες και ανωμαλίες επί των ηλεκτροδίων

Το ηλεκτρικό πεδίο μέσα σε μια φυσαλίδα αερίου η οποία είναι βυθισμένη σε ένα υγρό διαπερατότητας  $\epsilon_{liq}$ , δίνεται από τη σχέση:

$$E_b = 3 E_o / (\epsilon_{liq} + 2) ,$$

όπου  $E_o$  είναι το πεδίο εντός του υγρού απουσία της φυσαλλίδας. Όταν το πεδίο  $E_b$  γίνεται ίσο με το πεδίο ιονισμού αέριας φάσης, λαμβάνει χώρα εκκένωση, η οποία οδηγεί σε αποσύνθεση του υγρού και δύναται να ακολουθήσει διάσπαση.



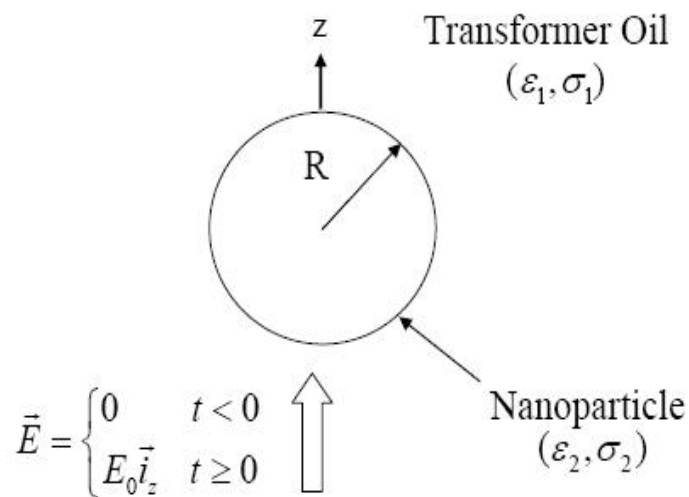
Σχ.4.5 Ύπαρξη φυσαλλίδας στο υγρό

**Σχήμα 5.4** Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση

Με βάση προηγούμενη ερευνητική δραστηριότητα οι ερευνητές J. George Hwang,, Markus Zahn, Francis M. O’Sullivan, Leif A. A. Pettersson, Olof Hjortstam, και Rongsheng Liu ανέλυσαν την επίδραση αγωγίμων νανοσωματιδίων σε μονωτικό λάδι μετασχηματιστή. Πειραματικά, κι ενώ αναμενόταν μικρότερη τάση διάσπασης από ότι στο σκέτο λάδι, αποδείχθηκε ότι έχει υψηλότερη καθοδική τάση διάσπασης και μικρότερη ταχύτητα δημιουργίας στοβάδας ηλεκτρονίων. Επίσης, με βάση τη

μελέτη αναλύθηκαν ηλεκτροδυναμικά οι διαδικασίες που επιδρούν σε αυτή τη συμπεριφορά και ένα μοντέλο για το σχηματισμό στοιβάδας στη συγκεκριμένη περίπτωση. Με τη χρήση μαθηματικών μεθόδων το μοντέλο παρουσιάζει τα αγωγή σωματίδια ως συλλέκτες ηλεκτρονίων μετατρέποντας τα γρήγορα κινούμενα ηλεκτρόνια σε αργά, αρνητικά φορτισμένα σωματίδια. Η έρευνα σκόπευε στο ανιχνευθεί εάν τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμεύσουν στην ψύξη του πυρήνα των μετασχηματιστών ισχύος.

Για να κατανοήσουμε γιατί το λάδι του μετασχηματιστή αναμεμιγμένο με νανοσωματίδια επιφέρει διαφορετικά χαρακτηριστικά διάσπασης από ότι το σκέτο λάδι, είναι αναγκαίο να κατανοηθεί πώς αυτά επιδρούν στις βασικές ηλεκτροδυναμικές διαδικασίες. Ο χρόνος χαλάρωσης του νανοσωματιδίου έχει μεγάλη επιρροή στο περιεχόμενο των διεργασιών στο λάδι. Αν ο χρόνος χαλάρωσης είναι κοντά στις τιμές για δημιουργία νηματοειδούς αγωγίμου διαύλου (streamer), έχει μεγάλη επίδραση στην ηλεκτροδυναμική του υγρού. Για να υπολογίσουμε μια γενική έκφραση του χρόνου χαλάρωσης υποθέτουμε ένα νανοσωματίδιο ακτίνας  $R$ , διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_2$  και αγωγιμότητας  $\sigma_2$ , περιτριγυρισμένο από λάδι μετασχηματιστή αγωγιμότητας  $\sigma_1=1 \times 10^{-12}$  S/m και διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_1=2,2 \epsilon_0$ .



**Σχήμα 5.5** Ύπαρξη νανοσωματιδίου εντός ηλεκτρομονωτικού ελαίου υπό την επίδραση πεδίου

Τη χρονική στιγμή  $t=0_+$  ένα ηλεκτρικό πεδίο στην  $z$ -κατεύθυνση  $E_0$  ενεργοποιείται σε απόσταση  $r \rightarrow \infty$ . Ο υπολογισμός της κατανομής του πεδίου γύρω από το νανοσωματίδιο γίνεται με τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών στη λύση

της εξίσωσης Laplace σε πολικές συντεταγμένες. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το παράδειγμα του μαγνητίτη  $Fe_3O_4$  και βρέθηκε ότι η σταθερά χρόνου χαλάρωσης είναι εξαιρετικά μικρή, της τάξεως ns/ms, χρονικές κλίμακες ανάλογες με τη διάδοση δενδρίτη. Αυτή είναι ανάλογη της σταθεράς χρόνου που περιγράφει τον ρυθμό φόρτισης του πυκνωτή (το ρόλο του παίζουν τα νανοσωματίδια) σε ένα κύκλωμα RC όταν η πηγή τίθεται υπό λειτουργία [7].

### **5.1.5 Χρήσεις μονωτικών λαδιών**

Τα μονωτικά έλαια είναι ευρέως διαδεδομένα και το πεδίο χρήσης τους είναι τεράστιο. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην υψηλή τάση και η παρουσία τους είναι συνηθισμένη σε μετασχηματιστές ισχύος, ελαιοδιακόπτες, πυκνωτές, μονωτήρες διελύσεως και μετασχηματιστές οργάνων. Ανάλογα με τη χρήση τους πρέπει να τηρούν κάποιες απαιτήσεις, όπως για παράδειγμα στους μετασχηματιστές και στους διακόπτες πρέπει να έχουν καλές ψυκτικές ιδιότητες και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες με ικανοποιητικό βαθμό απόδοσης. Το λάδι των ελαιοδιακοπών πρέπει να αντέχει στα τόξα που δημιουργούνται χωρίς τον κίνδυνο δημιουργίας εναποθέσεων. Το λάδι των πυκνωτών πρέπει να είναι τελείως μονωτικό για να μην έχουμε απώλειες και να αντέχει σε ψηλές τάσεις, δηλαδή να ελκύει όσο το δυνατόν λιγότερα αέρια (ο ιονισμός των οποίων οδηγεί στη διάσπαση του μονωτικού). Τα χαρακτηριστικά κάθε λαδιού πρέπει να διατηρούνται επί μεγάλο χρονικό διάστημα και ιδίως στους μετασχηματιστές.

#### **5.1.5.1 Μετασχηματιστές**

Η γρήγορη εξέλιξη της χρήσης του ηλεκτρισμού απαιτεί τη βελτίωση του συστήματος ισχύος, δηλαδή την παραγωγή, τη μεταφορά και τη διανομή της ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να υπάρχει ένα υψηλό επίπεδο ασφάλειας και αξιοπιστίας. Αυτό εμπερικλείει και τη δυνατότητα των καταναλωτών του δικτύου να έχουν την επιθυμητή τάση ανάλογα με την εγκατάστασή τους. Οι μετασχηματιστές συνιστούν μια τεχνολογία που καλύπτει αυτή την ανάγκη και έχει βρει πολλαπλές και ποικίλλες εφαρμογές εδώ και δεκαετίες. Καλύπτουν ανάγκες μιας ευρείας γκάμας εγκαταστάσεων, από τις πλέον μεγάλες είναι οι ηλεκτρικοί υποσταθμοί και από τις πλέον μικρές οι οικιακές ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Καθοριστική είναι η ύπαρξη των μετασχηματιστών στην ανύψωση και τον υποβιβασμό της τάσης στα συστήματα μεταφοράς και διανομής ηλεκτρικής ενέργειας, τα οποία ως γνωστόν είναι



εξαιρετικά εκτεταμένα και καλύπτουν τα κέντρα κατανάλωσης του εθνικού ηλεκτρικού δικτύου διανομής. Οι συνήθεις τύποι μετασχηματιστών είναι:

**Μετασχηματιστές ισχύος :** Χρησιμοποιούνται στους σταθμούς παραγωγής για την ανύψωση της τάσης και στους υποσταθμούς (ΥΣ) για την ανύψωση ή για τον υποβιβασμό της τάσης μέχρι τη Μέση Τάση. Η ισχύς υπερβαίνει συνήθως τα 2MVA.

**Μετασχηματιστές διανομής :** Χρησιμοποιούνται στο δίκτυο διανομής για να μεταφέρουν ενέργεια από τη μέση τάση στο δίκτυο χαμηλής τάσης των καταναλωτών. Η ισχύς τους είναι από 50kVA έως και 1600kVA.

**Αυτομετασχηματιστές :** για τη μετατροπή τάσεων εντός σχετικά μικρών ορίων, για σύνδεση συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας διαφόρων τάσεων, για εκκίνηση κινητήρων Ε.Ρ. κ.λ.π.

**Μετασχηματιστές δοκιμών :** για εκτέλεση δοκιμών με υψηλή και υπερυψηλή τάση

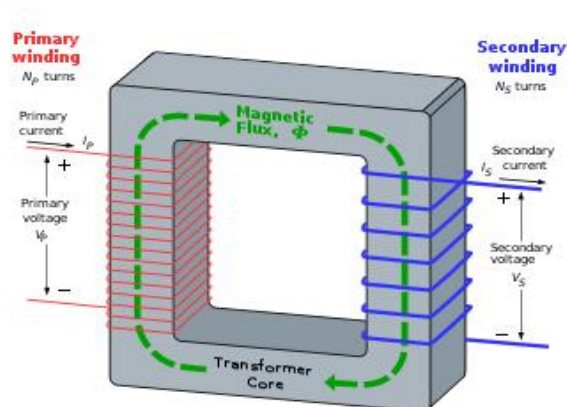
**Μετασχηματιστές ανόρθωσης**

**Μετασχηματιστές μετρήσεων :** για σύνδεση οργάνων μετρήσεως σε δίκτυα με σκοπό τη μέτρηση της τάσεως και της εντάσεως

**Μετασχηματιστές τηλεπικοινωνιών**

#### 5.1.5.1.1 Δομή μετασχηματιστή

Ο μετασχηματιστής είναι μια ηλεκτρική μηχανή με σταθερά μέρη, η οποία έχει δύο πηνία για κάθε φάση τα οποία είναι μαγνητικά συζευγμένα και ηλεκτρικά ανεξάρτητα μεταξύ τους. Το τύλιγμα που τροφοδοτούμε το ονομάζουμε πρωτεύον και αυτό από το οποίο παίρνουμε την ηλεκτρική ενέργεια με μετασχηματισμένη τάση



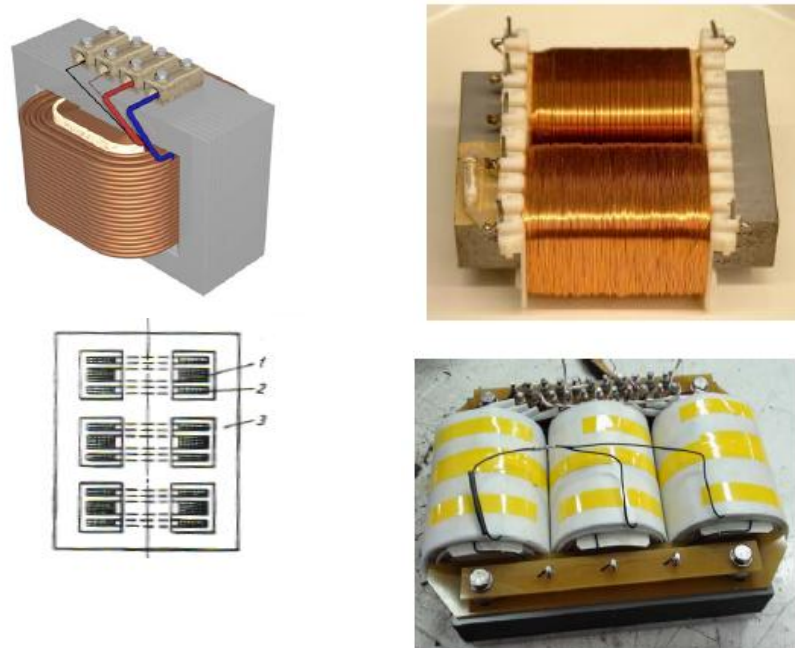
Σχήμα 5.6 Απλοποιημένη δομή μονοφασικού μετασχηματιστή

Η λειτουργία του μετασχηματιστή βασίζεται σε δύο αρχές: πρώτον ότι το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να παράγει μαγνητικό πεδίο και δεύτερον ότι ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο που διαρρέει ένα πηνίο επάγει τάση στα άκρα του πηνίου. Επομένως αλλάζοντας το ρεύμα στο πρωτεύον αλλάζει η μαγνητική ροή που εγκαθίσταται και η μεταβολή της μαγνητικής ροής επάγει μια τάση στο δευτερεύον του πηνίου. Ένας ιδανικός μετασχηματιστής όπως δείχνεται στο σχήμα 5.2 έχει εγκατεστημένα τα πηνία του τυλιγμένα γύρω από έναν πυρήνα πολύ υψηλής μαγνητικής επιτρεπτότητας, όπως ο σίδηρος, έτσι ώστε η μαγνητική ροή να διατρέχει και τα δύο πηνία. Από το νόμο επαγωγής του Faraday  $V=N \frac{d\Phi}{dt}$  και με βάση ότι η μαγνητική ροή  $\Phi$  που διαρρέει τα δύο πηνία είναι κοινή, έχουμε  $\frac{V_s}{V_p} = \frac{N_s}{N_p}$  όπου  $N_s, N_p$  ο αριθμός των ελιγμάτων του πρωτεύοντος και του δευτερεύοντος αντίστοιχα και  $V_s, V_p$  οι τάσεις τους. Βέβαια στον πραγματικό μετασχηματιστή η βασική διαφορά είναι, ότι δεν είναι όλη η μαγνητική ροή που παράγεται στο πρωτεύον τύλιγμα, ωφέλιμη. Ένα κομμάτι αυτής κλείνει μέσω του αέρα χωρίς να συμπεριλάβει το δευτερεύον και ονομάζεται ροή σκεδάσεως.

Ανάλογα με τη χρήση του μετασχηματιστή έχουμε αντίστοιχα επίπεδα τάσεως λειτουργίας και αντίστοιχα μονοφασικούς και τριφασικούς μετασχηματιστές. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι μονοφασικών και τριφασικών μετασχηματιστών:

**Τύπος πυρήνα:** στον μονοφασικό τα τυλίγματα τοποθετούνται στα δύο σκέλη του μαγνητικού κυκλώματος. Κάθε σκέλος αυτού περιλαμβάνει το μισό των ελιγμάτων αμφοτέρων των τυλιγμάτων του πρωτεύοντος και του δευτερεύοντος. Τα δυο σκέλη ενώνονται με ζυγούς οι οποίοι κλείνουν το μαγνητικό κύκλωμα. Στον τριφασικό τύπου πυρήνα έχουμε τρία σκέλη αντί για δύο.

**Τύπος κελύφους:** στον μονοφασικό τα τυλίγματα του πρωτεύοντος και του δευτερεύοντος βρίσκονται στο μεσαίο σκέλος και το μαγνητικό κύκλωμα διαθλεται τώρα τρία σκέλη. Η διατομή του μεσαίου σκέλους είναι περίπου διπλάσια των δύο άλλων σκελών διότι η συνολική ροή στο μεσαίο σκέλος διανέμεται έτσι ώστε τα εξωτερικά σκέλη και οι ζυγοί να διαρρέονται από το μισό της ροής. Στον τριφασικό τύπου κελύφους έχουμε απλά συνένωση τριών μονοφασικών μετασχηματιστών τύπου κελύφους.



**Σχήμα 5.7** Αριστερά: μονοφασικός μετασχηματιστής κελύφους (πάνω) και αντίστοιχος τριφασικός (κάτω) Δεξιά: Μονοφασικός μετασχηματιστής τύπου πυρήνα (πάνω) και ο αντίστοιχος τριφασικός (κάτω)

**Μετασχηματιστές ισχύος:** Η εργασία μας επικεντρώνεται στους μετασχηματιστές ισχύος μέσης και υψηλής τάσης οι οποίοι είναι τριφασικοί και είναι συνήθως τύπου πυρήνα. Αυτοί όπως είναι λογικό εμφανίζουν σημαντικές θερμικές απώλειες λόγω και των τυλιγμάτων (ωμικές απώλειες) και λόγω του πυρήνα (από υστέρηση και δινορρεύματα). Η απαγωγή της θερμότητας στον περιβάλλοντα χώρο και η ηλεκτρική μόνωση μεταξύ των μερών του μετασχηματιστή επιτυγχάνεται γενικά με αέρα ή με λάδι. Με βάση το μέσο ηλεκτρικής και θερμικής μόνωσης τους χωρίζονται σε μετασχηματιστές λαδιού και μετασχηματιστές ξηρού τύπου. Οι ξηρού τύπου μετασχηματιστές ψύχονται ή με ακτινοβολία και φυσική έλξη (αυτόψυξη) ή με τη βοήθεια ανεμιστήρα (εξωτερικός αερισμός) και χρησιμοποιούνται σε μικρής ισχύος μετασχηματιστές, μέχρι 25 kVA .



**Σχήμα 5.8** Αριστερά: Μετασχηματιστής λαδιού (air-breathing)  
 Δεξιά: Μετασχηματιστής ξηρού τύπου

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το λάδι ως μονωτικό έναντι του αέρα είναι τα εξής:

α) Το μεγαλύτερο ειδικό βάρος, η μεγαλύτερη ειδική θερμότητα και η μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα του λαδιού έχουν ως αποτέλεσμα την καλή απαγωγή θερμότητας των απωλειών σιδήρου (λόγω του πυρήνα) και χαλκού (λόγω των ελιγμάτων) και τη δυνατότητα αποθήκευσης μεγάλης ποσότητας ενέργειας θερμότητας

β) Το λάδι αντέχει σε υψηλότερες τάσεις παρά ο αέρας επειδή η αντοχή διασπάσεως του λαδιού μετασχηματιστών είναι περίπου εξαπλάσια

Επομένως στην πλειοψηφία των εφαρμογών χρησιμοποιούμε μετασχηματιστές λαδιού σε αυτές τις τάσεις, οι οποίοι ανάλογα με το αν ψύχεται το λάδι ή όχι χωρίζονται σε air-breathing (χρησιμοποιούν φίλτρα για την αφαίρεση της υγρασίας και η ψύξη του λαδιού γίνεται από τον αέρα) και σε hermetic (όπου το λάδι δεν ψύχεται). Η μεγάλη πλειοψηφία των μετασχηματιστών λαδιού είναι air-breathing.

#### **5.1.5.1.2 Βασικά κατασκευαστικά μέρη μετασχηματιστή ισχύος λαδιού**

Τα βασικά μέρη ενός μετασχηματιστή μεγάλης ισχύος με ηλεκτρομονωτικό λάδι είναι:

- Ένα κατάλληλο χαλύβδινο δοχείο που περικλείει τον πυρήνα και τα τυλίγματα

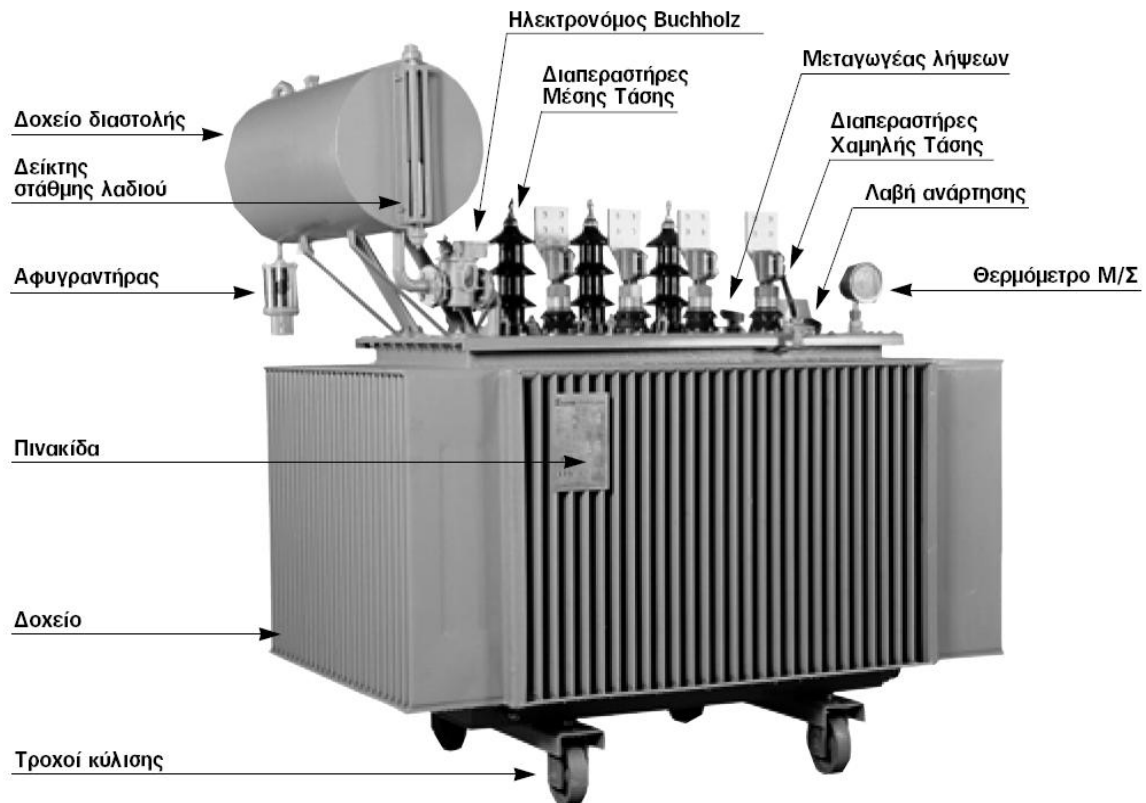
το οποίο είναι γεμάτο με μονωτικό λάδι. Στο πάνω μέρος του δοχείου υπάεχει σιδερένιο καπάκι που στερεώνεται στο δοχείο περιφερειακά με βίδες. Πάνω στο καπάκι τοποθετούνται οι μονωτήρες μέσης και υψηλής τάσης, ενώ στα πλευρικά βρίσκονται κατάλληλες υποδοχές για την τοποθέτηση των ψυγείων ψύξεως του λαδιού.

Όταν τα τυλίγματα του μετασχηματιστή διαρρέονται από ρεύμα εκλύεται κατά το γνωστό φαινόμενο Joule θερμότητα. Έτσι έχουμε μια απώλεια ενέργειας από το χαλκό των τυλιγμάτων. Ωστόσο θερμότητα εκλύεται επίσης από τον πυρήνα λόγω κυκλοφορίας μέσα σε αυτόν των δινορρευμάτων. Η θερμότητα που εκλύεται πρέπει να αποβάλλεται στο περιβάλλον για να μην πλησιάζει η θερμοκρασία του μετασχηματιστή σε επικίνδυνα όρια. Το μονωτικό λάδι είναι αυτό που λειτουργεί σαν ψυκτικό μέσο. Τα τυλίγματα κατασκευάζονται από σύρματα μονωμένα.

- Το σώμα του πυρήνα αποτελείται από λεπτά σιδερένια ελάσματα, μονωμένα μεταξύ τους ηλεκτρικά. Επειδή στον πυρήνα εμφανίζεται το φαινόμενο της ανάπτυξης δινορρευμάτων με κατάλληλη κατεργασία μετάλλων και με κατάλληλες προσμίξεις έχει επιτευχθεί η μείωση των απωλειών του πυρήνα στο ελάχιστο. Τα ελάσματα πρέπει να έχουν κατάλληλο σχήμα ώστε να μπαίνουν τα πηνία εύκολα στα ανοίγματα που σχηματίζουν.
- Τους μονωτήρες μέσης και υψηλής τάσης που χρησιμεύουν για την ασφαλή διέλευση του ρεύματος. Οι μονωτήρες υψηλής τάσης είναι συνήθως τύπου πυκνωτή. Το εσωτερικό του μονωτήρα αποτελείται από μονωτικό υλικό, συνήθως χαρτί στο οποίο έχουν παρεμβληθεί κύλινδροι από φύλλα κασίτερου ή αλουμινίου. Με τον τρόπο αυτό από τον αγωγό διέλευσης μέχρι το σώμα του μετασχηματιστή παρεμβάλλεται μια σειρά από πυκνωτές ίσης χωρητικότητας. Σκοπός των πυκνωτών αυτών είναι η ομαλή κατανομή της τάσης σε όλο το πάχος του μονωτικού για να μην καταπονούνται ηλεκτρικά ορισμένα τμήματα της μόνωσης. Αναφορικά με τους μονωτήρες μέσης τάσης δύο είναι οι βασικοί τύποι που χρησιμοποιούνται : ο ένας είναι όμοιος με αυτούς της υψηλής τάσης και ο άλλος συνίσταται σε έναν μονωτήρα από πορσελάνη, ο οποίος είναι γεμάτος με λάδι το οποίο επικοινωνεί υδραυλικά με το λάδι ψύξης του μετασχηματιστή.
- Το δοχείο διαστολής, το οποίο χρησιμεύει για να δέχεται την αύξηση του

όγκου του λαδιού όταν αυτό θερμαίνεται κατά τη λειτουργία του μετασχηματιστή. Στο δοχείο διαστολής υπάρχει δείκτης στάθμης λαδιού ώστε να ελέγχεται οπτικά η ποσότητα του λαδιού που υπάρχει μέσα σε αυτό. Ο δείκτης μπορεί να είναι ένας απλός γυάλινος σωλήνας που δείχνει τη στάθμη με βάση την αρχή των συγκινωνούντων δοχείων ή ένας μαγνητικός δείκτης, που καταγράφει τη στάθμη με μια κατακόρυφη σειρά από μαγνητάκια, τα οποία ενεργοποιούνται από πλωτήρα με μεταλλικό στοιχείο που επιπλέει μέσα στο δοχείο.

- Το ψυγείο του λαδιού που χρησιμεύει για την ψύξη του λαδιού. Για την καλύτερη απαγωγή της θερμότητας τοποθετούνται εξωτερικά του δοχείου του μετασχηματιστή τα ψυγεία που διαθέτουν εκτεταμένες επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας. Στους μετασχηματιστές μεγάλης ισχύος με λάδι η ψύξη του λαδιού διευκολύνεται ακόμη περισσότερο με την εξαναγκασμένη κυκλοφορία του αέρα χρησιμοποιώντας ανεμιστήρες
- Την ασφαλιστική διάταξη Bouchholtz, η οποία τοποθετείται μεταξύ του δοχείου διαστολής και του σώματος του μετασχηματιστή. Αυτή φέρει έναν πλωτήρα οπτικής και ηχητικής σήμανσης, έναν πλωτήρα διακοπής, έναν εξαεριστικό κρουνό και έναν κρουνό αποστράγγισης και συνιστά μια διάταξη ευαίσθητη και αξιόπιστη για την προστασία ενός μετασχηματιστή από διαρροή λαδιού και υπερθέρμανση. Αυτό γιατί αν εξαιτίας μιας διαρροής λαδιού αδειάσει το δοχείο διαστολής και κατέβει η στάθμη του λαδιού κάτω από τον πλωτήρα σήμανσης θα κλείσουν οι επαφές της διάταξης Bouchholtz θα ηχήσει σειρήνα και θα αρχίσει να αναβοσβήνει μια λάμπα.
- Τον αφυγραντήρα, που μπορεί να είναι εφοδιασμένος με χημικό φίλτρο ώστε να εμποδίζει την "εισπνοή" της υγρασίας από την ατμόσφαιρα στο δοχείο. Αυτός συνεισφέρει στην ασφαλή και έμπιστη λειτουργία του μετασχηματιστή, καθώς η υγρασία ελαττώνει τη διηλεκτρική δυνατότητα του λαδιού και την μονωτική ικανότητα του μονωτικού χαρτιού



**Σχήμα 5.9** Δομικά μέρη μετασχηματιστή ισχύος

- Το μονωτικό χαρτί από πολύ ξύλου, επειδή είναι ευκολότερο να κατασκευαστεί από άλλα υλικά, χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία συστημάτων μόνωσης καλωδίων, πυκνωτών αλλά και μετασχηματιστών. Ο πιο συνηθισμένος τύπος του είναι το Kraft paper. Αποτελείται από 90% κυτταρίνη (cellulose), 6-7% λινίνη (lignin) και 3-4% πεντοσάνες (pentosans). Όσον αφορά τους μετασχηματιστές, αποτελεί το βασικό στερεό μονωτή (χρησιμοποιείται ως περιέλιξη στα τυλίγματα), αφού σε ένα μετασχηματιστή υψηλής τάσης μπορεί να περιέχονται περίπου 12 τόνοι μονωτικού χαρτιού και 40 τόνοι μονωτικού ελαίου.

Έχει αποδειχθεί ότι το μονωτικό χαρτί έχει αρκετά καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες για να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρομονωτικό υλικό. Έχει όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα αποσυντίθεται εύκολα. Αυτή η διάσπαση παράγει παραπροϊόντα όπως νερό, CO, CO<sub>2</sub>, τα οποία μειώνουν την συνολική ικανότητα μόνωσης και είναι επικίνδυνα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

### **5.1.5.1.3 Χρόνος ζωής μετασχηματιστή**

Ο χρόνος ζωής ενός μετασχηματιστή αποτελεί τη χρονική διάρκεια κατά την οποία η συσκευή θα μπορεί να εκτελεί τη λειτουργία της στο δίκτυο. Σχετίζεται κυρίως με την υποβάθμιση της μόνωσης, που προκαλείται από τη θερμική καταπόνηση του μονωτικού χαρτιού και από την ηλεκτροχημική αποσύνθεση του λαδιού. Τα παραγόμενα παραπροϊόντα μέσα στο μονωτικό υγρό, είναι το νερό και άλλα συστατικά μερικώς πολωμένου ή ιονισμένου χαρακτήρα. Επίσης, κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης του ελαίου συντελείται η θραύση των μοριακών αλυσίδων των υδρογονανθράκων και αναπτύσσονται αέρια παραπροϊόντα, τα οποία αφήνουν μεγάλες ελεύθερες ρίζες στην υγρή φάση. Οι συγκρούσεις μεταξύ τέτοιων ελεύθερων ριζών παράγουν συνήθως μεγάλα συσσωματώματα κολλοειδών προϊόντων αποσύνθεσης με ένα μέσο μοριακό βάρος από 450 έως 550, τα οποία δεν είναι πλέον διαλυτά στο έλαιο και καθιζάνουν με τη μορφή λάσπης ή στάχτης.

Ο χρόνος ζωής δεν εξαρτάται μόνο από τη φόρτιση, αλλά επηρεάζεται και από τον τύπο του χαρτιού, την σύνθεσή του, την υγρασία και την παρουσία οξυγόνου, όπως και από το επίπεδο οξύτητας του λαδιού. Όσο η υποβάθμιση της μόνωσης εκτυλίσσεται, τα επίπεδα οξύτητας του ορυκτέλαιου αυξάνονται και συμβαίνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ του λαδιού και των μεταλλικού εξοπλισμού του μετασχηματιστή (κυρίως με το δοχείο που εμπερικλείει τη συσκευή). Επίσης, η υποβάθμιση του μονωτικού λαδιού μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της υγρασίας, στην ενίσχυση της πιθανότητας για μικρο-εκκενώσεις της μόνωσης και στη μείωση της διηλεκτρικής αντοχής του συστήματος μόνωσης χαρτί-λάδι.

Συχνά, συμβαίνουν αστοχίες σε μετασχηματιστές υψηλής και υπερυψηλής τάσης εξαιτίας του νηματοειδούς αγωγίμου δίαυλου ηλεκτρονίων (streaming electrification). Αυτό το φορτίο, δημιουργείται στις διεπιφάνειες μεταξύ του κινούμενου μονωτικού ελαίου και των στερεών μονωτικών υλικών του μετασχηματιστή ισχύος. Επομένως με την πάροδο του χρόνου, η μόνωση του μετασχηματιστή αδυνατίζει και κάθε είδους αστοχίες μπορούν να συμβούν στον μετασχηματιστή, που μπορούν να οδηγήσουν μέχρι και την έκρηξή του. Η έκρηξη του μετασχηματιστή συνοδεύεται με τη διαρροή λαδιού, το οποίο είναι επιβλαβές για το περιβάλλον όπως τα δέντρα, το έδαφος, το νερό και άλλους ζωντανούς οργανισμούς.





**Σχήμα 5.10** Μετασχηματιστής λαδιού έπειτα από έκρηξη που προηγήθηκε από αστοχία στο εσωτερικό του

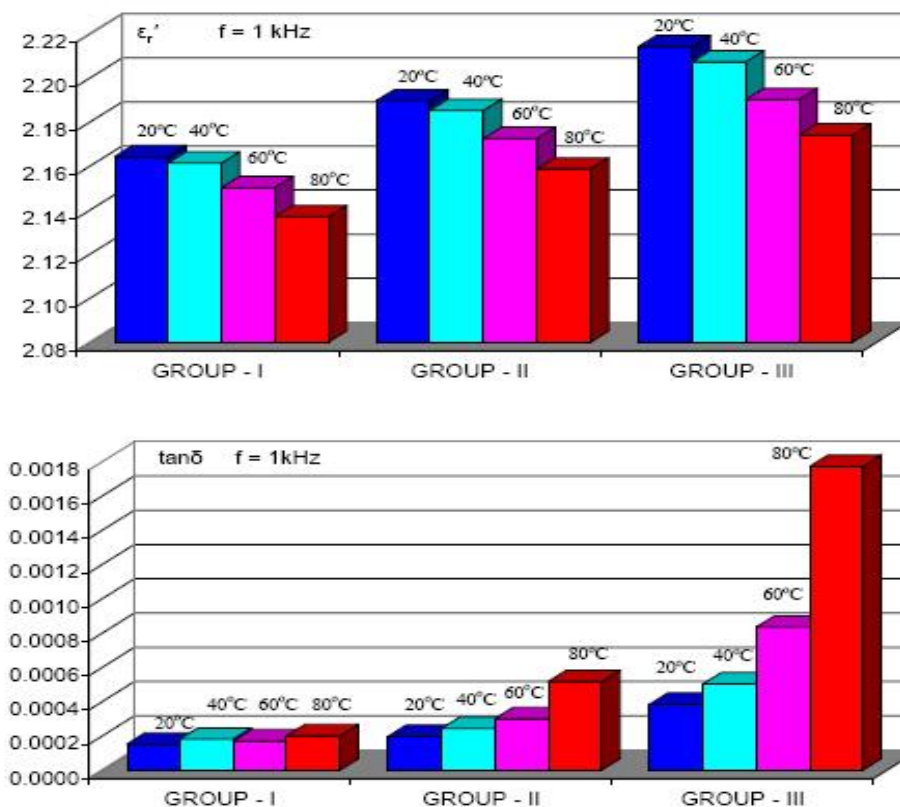
Τα αποτελέσματα της καταστροφής ενός μετασχηματιστή, είναι πέραν της καταστροφής του περιβάλλοντος, η επικινδυνότητα για τους εργαζόμενους της περιοχής και το μεγάλο κόστος για την αντικατάστασή του. Βέβαια η γήρανση δεν αποτελεί το μόνο λόγο αστοχίας σε μετασχηματιστή. Εάν συνέβαινε αυτό τότε θα είχαμε πολύ λιγότερα προβλήματα να λύσουμε. Οι αστοχίες προκαλούνται είτε από εσωτερικούς ή από εξωτερικούς παράγοντες. Για τους εσωτερικούς αναφερθήκαμε πιο πάνω (αστοχία μόνωσης, κατασκευαστικά λάθη, "μόλυνση λαδιού") και είναι αυτοί οι οποίοι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων προκαλούν την αστοχία.

Σύμφωνα με μελέτες, τα τελευταία χρόνια οι αστοχίες στους μετασχηματιστές του ηλεκτρικού δικτύου έχουν αυξηθεί [11]. Η αυξανόμενη χρησιμοποίηση του εξοπλισμού λόγω των αυξανόμενων αναγκών σε ηλεκτρική ενέργεια σε συνδυασμό με τη μη επένδυση κεφαλαίου για τη συντήρηση και αναβάθμιση του εξοπλισμού οδηγούν σε αυτό το αποτέλεσμα.

#### **5.1.5.1.4 Επίδραση της γήρανσης του λαδιού στη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά**

Με βάση τα παραπάνω για διάφορους λόγους προκαλείται υποβάθμιση της μόνωσης του μετασχηματιστή. Κατά τη γήρανση του λαδιού του μετασχηματιστή λόγω του ότι εμφανίζονται παραπροϊόντα η διηλεκτρική σταθερά, όπως και οι διηλεκτρικές απώλειες, αυξάνονται. Όπως είναι λογικό τα αέρια ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , κ.α.) και οι υγροί υδρογονάνθρακες που δημιουργούνται ως παραπροϊόντα αυξάνουν τη δυνατότητα αποθήκευσης φορτίου καθώς και το ρεύμα απωλειών. Αυτή

η διαπίστωση έχει γίνει και με μελέτες. Συγκεκριμένα, δίνουμε πειραματικά αποτελέσματα μελέτης που εκπόνησε το εργαστήριο του Πολυτεχνείου:



**Σχήμα 5.11** Επίδραση της γήρανσης του λαδιού στην  $\epsilon_r$  και στην  $\tan\delta$  συναρτήσει της θερμοκρασίας

Όπου Group-I, Group-II, Group-III οι ομάδες των δειγμάτων των λαδιών από πραγματικό μετασχηματιστή, ομαδοποιημένες σε σχέση με τα χρόνια λειτουργίας του μετασχηματιστή που συλλέγησαν σε αύξουσα σειρά (Group-I με τα λιγότερα χρόνια λειτουργίας, Group-III με τα περισσότερα). Όπως παρατηρούμε σημαντικό ρόλο στην διηλεκτρική συμπεριφορά του λαδιού παίζει η θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας του λαδιού προκαλεί μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του λαδιού και αυξημένες απώλειες ( $\tan\delta$ ) [4].

#### 5.1.5.2 Διακόπτες μέσης και υψηλής

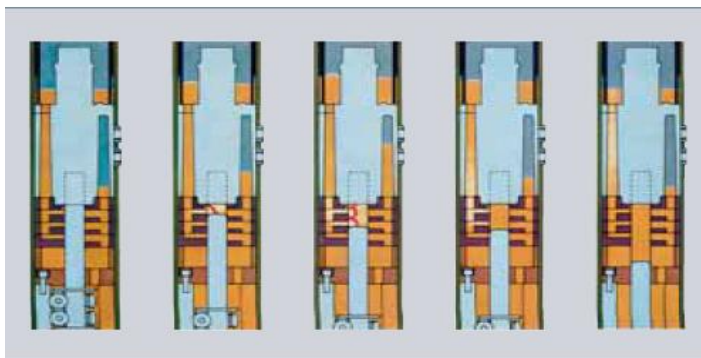
Ο διακόπτης κυκλώματος αποτελεί ένας αυτόματης λειτουργίας ηλεκτρικός διακόπτης που αποσκοπεί στην προστασία ενός ηλεκτρικού κυκλώματος από ζημιές που προκλήθηκαν από υπερφόρτωση ή βραχυκύκλωμα. Σε αντίθεση με την ασφάλεια, η οποία λειτουργεί μία φορά και στη συνέχεια πρέπει να αντικατασταθεί, ο διακόπτης κυκλώματος μπορεί να επαναφέρεται (είτε με το χέρι ή αυτόματα) για να

συνεχιστεί η κανονική λειτουργία του. Αυτόματοι διακόπτες κυκλώματος υπάρχουν σε διαφορετικά μεγέθη, από μικρές συσκευές που προστατεύουν ένα άτομο οικιακών συσκευών μέχρι μεγάλους διακόπτες που αποσκοπούν στην προστασία των κυκλωμάτων υψηλής τάσης που τροφοδοτούν μια ολόκληρη πόλη.

Οι διακόπτες που χρησιμοποιούν ως μέσο σβέσης του τόξου μονωτικό λάδι, ονομάζονται διακόπτες ελαίου. Στους διακόπτες ελαίου, το λάδι εξυπηρετεί σε δύο σκοπούς. Λειτουργεί σαν μονωτής μεταξύ των φάσεων και μεταξύ φάσης-γης και αποτελεί το μέσο για την σβέση του τόξου. Όταν το ηλεκτρικό τόξο αποσβέννεται μέσω του λαδιού, το λάδι ατμοποιείται και δημιουργείται μια φυσαλίδα γύρω από το τόξο. Το αέριο στο εσωτερικό της φυσαλίδας είναι κατά 80% υδρογόνο, το οποίο εντείνει τον ιονισμό. Η αποσύνθεση του λαδιού απαιτεί ενέργεια η οποία προέρχεται από τη θερμότητα που γεννά το τόξο. Το λάδι που υπάρχει γύρω από τη φυσαλίδα απομακρύνει τη θερμότητα από το τόξο και επίσης συνεισφέρει στο απο-ιονισμό του τόξου. Το βασικό μειονέκτημα των ελαιδιακοπτών είναι η χαμηλή αναφλεξιμότητα του λαδιού και η αναγκαία συντήρησή του ώστε να κρατιέται το λάδι σε καλή κατάσταση (π.χ. αντικατάσταση και καθαρισμός του).



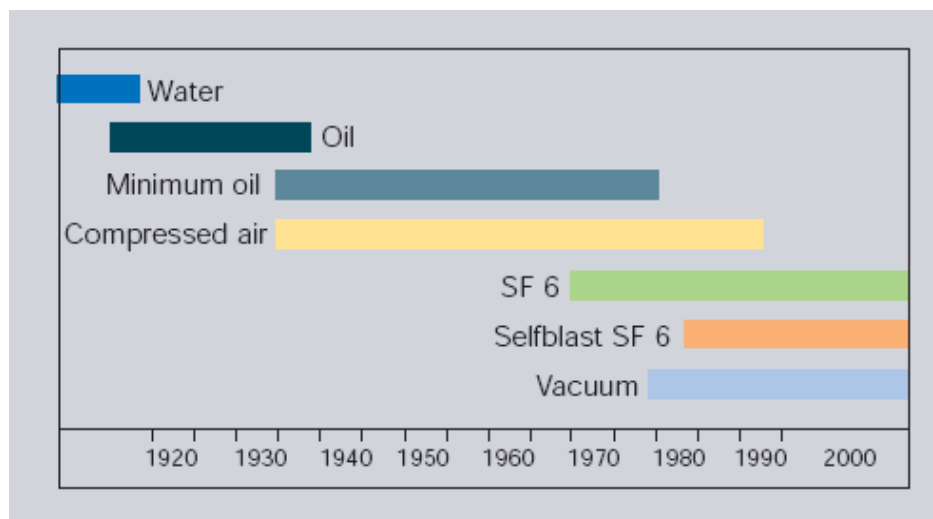
(a)



(b)

**Σχήμα 5.12** (a) Ελαιδιακόπτης εξωτερικού χώρου, 110 kV, 350 A. (b) Απόσβεση ηλεκτρικού τόξου σε διακόπτη ελαίου[12]

Στις τάσεις μετάδοσης κάτω από 345 kV, οι διακόπτες ελαίου ήταν δημοφιλείς. Χάνουν όλο και περισσότερο έδαφος από τους αεριο-μονωτικούς διακόπτες ισχύος, όπως οι διακόπτες κενού και οι διακόπτες SF6. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται αυτή η εξέλιξη στους διακόπτες ισχύος :



**Σχήμα 5.13** Χρονολογική εξέλιξη των χρησιμοποιούμενων μονωτικών σε διακόπτες

### 5.1.5.3 Πυκνωτές

Οι πυκνωτές ελαίου χρησιμοποιήθηκαν για πολλά χρόνια σε ποικιλία εφαρμογών υψηλού ρεύματος και υψηλής τάσης όπως ο έλεγχος μηχανής, η εκκίνηση μηχανής και η διόρθωση του συντελεστή ισχύος. Τα τελευταία χρόνια οι υψηλής τάσης πυκνωτές χρησιμοποιούν κερί και πετρέλαιο. Οι πυκνωτές με μόνωση ορυκτέλαιου-χαρτιού και φύλλα αλουμινίου στα ηλεκτρόδια, χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στα 1920s.

Η χρήση του μονωτικού υγρού γίνεται για να ενισχυθεί η μόνωση των πυκνωτών την οποία και διαποτίζει. Ο διαποτισμός γίνεται υπό συνθήκες υψηλού κενού και υψηλής θερμοκρασίας έπειτα υπό την τέλεια ξήρανση. Τα φύλλα αλουμινίου με την ενδιάμεση διαποτισμένη μόνωση κλείνονται μέσα σε στεγανό σφραγιστό μεταλλικό δοχείο, για αυτό δε μπορούμε να αντικαταστήσουμε ή να συμπληρώσουμε υγρό. Αυτό έχει ως συνέπεια, η διάρκεια ζωής του υγρού να είναι διάρκεια ωφέλιμης ζωής του πυκνωτή. Φυσικά το υγρό δε μπορεί να οξειδωθεί αφού δεν έρχεται σε επαφή με τον αέρα και η θερμοκρασία λειτουργίας δεν είναι μεγάλη.



**Σχήμα 5.14** Πυκνωτές ελαίου 2μF και 25μF για φιλτράρισμα της dc συνιστώσας

Το υγρό πρέπει να αντέχει σε πεδιακές εντάσεις της τάξης των 100 kV/cm, ενώ στους μετασχηματιστές οι εντάσεις αυτές είναι γύρω στα 45 kV/cm. Αρχικά, τα λάδια των πυκνωτών ήταν όμοια με αυτά των μετασχηματιστών, ενώ τελευταία χρησιμοποιούνται ειδικά λάδια αφού οι συνθήκες λειτουργίας των πυκνωτών διαφέρουν από αυτές των μετασχηματιστών. Αυτά χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν αυτά που προέρχονται από ορυκτά έλαια και στη δεύτερη τα χλωριωμένα συνθετικά υγρά που όλα έχουν σαν βάση τους τα PCBs.

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα το πλεονέκτημα των χαμηλών διηλεκτρικών απωλειών και του χαμηλού σημείου αναφλεξιμότητας, δεν χρησιμοποιούνται λόγω των αρνητικών επιδράσεών τους στο περιβάλλον. Ένα από αυτά που είχαν χρησιμοποιηθεί και αντικαταστάθηκε έχει εμπορική ονομασία XFS-4169L και έχει τοξικότητα 20 φορές μικρότερη από τα άλλα έλαια που βασίζονται στα PCBs. Επίσης έχει σημεία ανάφλεξης και καύσης μεγαλύτερα από τα ορυκτέλαια, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Τύπος	Σημείο ανάφλεξης	Σημείο καύσης
Ορυκτέλαια	154 °C	167 °C
Έλαια με PCBs	166 °C	316 °C
XFS-4169L	174 °C	199 °C

**Πίνακας 3** Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενων μονωτικών ελαίων

#### 5.1.5.4 Καλώδια

Η μόνωση χαρτί-λάδι είναι η πιο συμβατική, υπάρχει εδώ και 100 χρόνια, και είναι η πιο δοκιμασμένη σε όλες τις περιοχές τάσεων από 380 V έως 400 kV. Ωστόσο σήμερα η χρήση καλωδίων MT με μόνωση χαρτί-λάδι είναι σπάνια και γίνεται κυρίως από τη ΔΕΗ. Η μόνωση χαρτιού σχηματίζεται με την ελικοειδή περιέλιξη ταινίας χαρτιού

επάνω στους αγωγούς, μέχρι να σχηματισθεί ορισμένο συνολικό πάχος μόνωσης. Το περιτύλιγμα του χαρτιού γίνεται με προσοχή, ώστε η τοποθέτηση των ταινιών να είναι ομοιόμορφη, για να προκύψει ομοιογενής μόνωση χωρίς κενά αέρος στο εσωτερικό της. Ο εμποτισμός του χαρτιού με λάδι αποσκοπεί στην αύξηση της διηλεκτρικής αντοχής της μόνωσης και στη συμπλήρωση των διακένων, τα οποία υπάρχουν μεταξύ των ταινιών. Ο εμποτισμός της μόνωσης με λάδι γίνεται μετά την τοποθέτηση της επάνω στους αγωγούς και πριν από την τοποθέτηση του μολύβδινου μανδύα και γίνεται με το λάδι υπό πίεση.

Το χρησιμοποιούμενο λάδι έχει σχετικά υψηλό ιξώδες, ώστε να είναι παχύρρευστο και να μη μετακινείται εύκολα στις υψομετρικές διακυμάνσεις της διαδρομής του καλωδίου ή διαρρέει σε μεγάλες ποσότητες κατά το κόψιμό του. Τα μονωτικά λάδια μπορεί να διασπαστούν με το χρόνο αλλοιώνοντας έτσι τις μονωτικές τους ιδιότητες. Για το λόγο αυτό προστίθενται ουσίες (φαινόλες κτλ) στο λάδι για προστασία κατά της γήρανσης.

Το μονωτικό λάδι χρησιμοποιείται στα υπόγεια και στα υποβρύχια καλώδια για να ενισχύσουμε την μόνωσή τους που είναι από χαρτί, να παρεμποδίσουμε την εισχώρηση υγρασίας και να ψύχουμε τον αγωγό του καλωδίου, όπως συμβαίνει με τα καλώδια τύπου PIRELLI

Παλιότερα, τα καλώδια χαμηλής τάσης είχαν για μόνωση θεικόμενη ασφαλτο που όμως αλλοιωνόταν πολύ γρήγορα, με αποτέλεσμα στις υψηλές θερμοκρασίες το σχηματισμό κενών που μπορούσαν να ιονιστούν. Για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιήθηκε σαν πτητικό το κολοφώνιο που ενίσχυε την προσκόλληση του διαποτιστικού υλικού. Αργότερα με την αύξηση των τάσεων μεταφοράς παρατηρήθηκαν συχνές διασπάσεις της μόνωσης του καλωδίου που οφειλόταν στα κενά που δημιουργούσε η συστολή του υλικού στις χαμηλές θερμοκρασίες. Μετά χρησιμοποιήθηκαν και χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα παραφινικά λάδια που αναμιγνύονται με πυκνωτικά (π.χ κολοφώνιο). Το ποσοστό του πυκνωτικού εξαρτιέται από την τοποθέτηση του καλωδίου. Στα οριζόντια αναμιγνύεται λιγότερο πυκνωτικό σε σχέση με τα κατακόρυφα. Επειδή το παραπάνω υλικό έχει χαμηλή διηλεκτρική αντοχή, δε χρησιμοποιείται σε καλώδια υψηλών τάσεων.

Έτσι για καλώδια μέχρι 66kV έχουμε παχύρρευστα λάδια, πολλές φορές αναμιγμένα με εξευγενισμένο κολοφώνιο. Το εξευγενισμένο κολοφώνιο έχει βέβαια μικρότερες απώλειες, δεν έχει όμως ικανοποιητική διαλυτότητα στα λάδια παραφινικής βάσης και στις χαμηλές θερμοκρασίες παίρνει κρυσταλλική μορφή όταν οξειδωθεί. Εξ αιτίας αυτού προτιμώνται τα λάδια παραφινικής βάσης που έχουν το

πλεονεκτήματα να διατηρούν το κολοφώνιο εύκολα, ακόμα και όταν οξειδωθεί, να είναι πιο λεπτόρρευστα στις θερμοκρασίες διαποτισμού και να έχουν μικρές απώλειες.

Στα καλώδια που προορίζονται για τάσεις άνω των 66kV έχουμε λάδι με πίεση. Σχετικά με τα καλώδια αυτά, τελευταίες έρευνες πάνω στην αντοχή των λαδιών τους έδειξαν ότι αυτά παθαίνουν φυσικοχημικές αλλοιώσεις, ακόμη και στην κανονική λειτουργία του καλωδίου, επειδή μολύνονται από τα προϊόντα των αντιδράσεων που προκαλούνται από την ανύψωση της θερμοκρασίας. Η μόλυνση και οι αλλοιώσεις επιδρούν πάνω στις διηλεκτρικές απώλειες του λαδιού και του καλωδίου. Κανονικά οι απώλειες αυξάνονται με την θερμοκρασία και πρακτικά είναι ανεξάρτητες από την τάση. Δηλαδή η συνδυασμένη επίδραση θερμότητας και τάσης με την παρουσία χαλκού και σιδήρου προκαλεί γήρανση του λαδιού χωρίς όμως να σχηματισθούν κατάλοιπα οξείδωσης, όπως συμβαίνει με την οξείδωση από τον αέρα. Αυτά βέβαια είναι αντίθετα με τον ισχυρισμό ότι το καλώδιο δεν υφίσταται οξείδωση αφού δεν έρχεται σε επαφή με τον αέρα.



**Σχήμα 5.15** Καλώδιο MT ακτινικού πεδίου NAEKEBA 12/20...18/30kV : (1) αγωγός,(2) εξομαλυντικό ημιαγώγιμο στρώμα, (3) μόνωση, (4) ταινίες από αλουμίνιο, (5) μόλυβδος, (6),(7),(8),(9) προστατευτικά στρώματα, (10) ταινία χαλύβδινη, (11) προστατευτικό στρώμα από εμποτισμένες ίνες.

Επειδή οι αλλοιώσεις του λαδιού δεν προσβάλλουν το μονωτικό χαρτί, μπορούμε να αφαιρέσουμε το γηρασμένο λάδι, να ξεπλύνουμε τα καλώδια με λάδι και να τα γεμίσουμε με καινούριο για εκ νέου χρήση τους. Τα λάδια που χρησιμοποιούνται σε καλώδια υψηλής τάσης έχουν γενικά ναφθενική βάση. Αυτά πρέπει να αντέχουν σε μεγάλες θερμοκρασίες και στη γήρανση. Επίσης, πρέπει να ελκύουν όσο το δυνατόν λιγότερο αέρια και να είναι παχύρρευστα αν δεν προσδιορίζονται για κυκλοφορία μέσα στα καλώδια. Τόσο το λάδι όσο και το

μονωτικό εκλέγονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε σε οποιοσδήποτε συνθήκες το λάδι να διαποτίζει το μονωτικό χαρτί.

Η διηλεκτρική σταθερά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ η  $\tan\delta$  έχει μεταβολή της μορφής U. Ο βασικός λόγος της χρήσης του κολοφωνίου είναι η αύξηση του ιξώδους του λαδιού, αλλά ταυτόχρονα δίνει πλεονεκτήματα που έχουν σχέση με τις διηλεκτρικές απώλειες. Υγρά εμποτισμού με μεγάλη εσωτερική τριβή παίζουν επίσης ρόλο στα καλώδια με πίεση αερίου που προορίζονται για πολύ υψηλές τάσεις. Έτσι, χρησιμοποιούνται μεν συνηθισμένες μονωτικές ουσίες γνωστές ως compounds αλλά χρησιμοποιούνται και ειδικά compounds που περιέχουν πολυμερή του ισοβουτυλενίου σε ποσοστό 30% κατά βάρος. Στις μεγάλες θερμοκρασίες σε αυτά τα compounds οι τιμές της  $\tan\delta$  είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των compounds με ρητίνες.

Οι βασικές ιδιότητες των λαδιών των καλωδίων είναι:

- Η εσωτερική τριβή των λαδιών πρέπει να είναι όσο το δυνατό χαμηλή με αποδεκτή πτητικότητα. Η χαμηλή εσωτερική τριβή κάνει δυνατό το σχεδιασμό συστημάτων που μπορούν να λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης μειώνει την τάση για μεταβατικές συνθήκες από αυξομειώσεις της πίεσης, επιτρέποντας έτσι οικονομία στο σχεδιασμό συστημάτων. Η πτητικότητα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή για να επιτρέπει απαέρωση με μεγάλο κενό για να αποφεύγεται μεγάλη αναφλεξιμότητα.
- Το λάδι πρέπει να έχει την ικανότητα απορρόφησης κάθε αερίου που ίσως παραμένει στο καλώδιο μετά την εγκατάσταση
- Η  $\tan\delta$  πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρή σε συνδυασμό με καλή χημική σταθερότητα ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας

#### **5.1.5.5 Μονωτήρες διέλευσης**

Οι μονωτήρες διέλευσης των μετασχηματιστών περιέχουν λάδι που μπορεί να είναι ίδιο με το λάδι των μετασχηματιστών. Αν το λάδι του μονωτήρα επικοινωνεί με το λάδι του μετασχηματιστή τότε βρίσκεται στην πίεση που οφείλεται στη στάθμη του λαδιού του δοχείου διαστολής.

Αν το λάδι του μονωτήρα διέλευσης δεν επικοινωνεί με το λάδι του μετασχηματιστή τότε είναι ένα παχύρρευστο ειδικό λάδι που έχει διηλεκτρική αντοχή που δε μεταβάλλεται ακόμα και με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Οι μονωτήρες διέλευσης των μετασχηματιστών και των διακοπών είναι στεγανοί και έχουν χώρο



διαστολής του υγρού που δεν επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα και άρα δεν επηρεάζεται από τις συνθήκες.

Η ταπδ επιδρά κατά τη συγκεκριμένη χρήση του μονωτικού λαδιού αλλά όχι στο βαθμό που επιδρά στο μονωτικό λάδι του πυκνωτή. Για αυτό το λάδι του μετασχηματιστή είναι γενικά κατάλληλο για μονωτήρες διέλευσης. Ειδικά στους μετασχηματιστές υπερυψηλής τάσης χρησιμοποιείται λάδι που περιέχει πρόσθετο βελτιωτικό.

## 5.1.6 Έλεγχος ποιότητας των ηλεκτρομονωτικών ελαίων

### 5.1.6.1 Φυσικοχημικοί έλεγχοι

Η πρόβλεψη της διάρκειας ζωής του μετασχηματιστή αποτελεί προϋπόθεση για την εύρυθμη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας στους σταθμούς παραγωγής και την αδιάλειπτη μεταφορά ενέργειας μέσω των δικτύων σε εθνικό επίπεδο. Η συνεχής παρακολούθηση και ο έλεγχος της ικανότητας μόνωσης των διατάξεων των μετασχηματιστών και γενικώς του ηλεκτρομονωτικού ελαίου του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται, αποτελεί επιτακτική ανάγκη δεδομένου ότι, πέραν της τακτικής περιοδικής συντήρησης μπορεί να προβλεφθεί έγκαιρα η αυξημένη πιθανότητα εκδήλωσης αστοχίας στις διατάξεις αυτές και να επιχειρηθεί προληπτική συντήρηση, όταν και όπου απαιτηθεί. Σε περιπτώσεις μετασχηματιστών υπερυψηλής και υψηλής τάσης συμβαίνουν ατυχήματα που οφείλονται στη μη συντήρηση, που δημιουργούν μεγάλο κόστος για τον προμηθευτή ισχύος και σε εξαιρετικές περιπτώσεις έκρηξη με επακόλουθο εργατικά ατυχήματα και περιβαλλοντική επίπτωση.

Για να ελέγχεται η ποιότητα των ηλεκτρομονωτικών ελαίων χρησιμοποιούμε διάφορα κριτήρια, τα οποία ελέγχουμε το κατά πόσο ικανοποιούνται μέσω φυσικοχημικών μεθόδων, που αναλύονται παρακάτω.

Έλεγχος ορυκτελαίων	Μέθοδος ASTM
Τάση διάσπασης	D877
Διεπιφανειακή τάση	D971
Βαθμός εξουδετέρωσης	D974
Περιεκτικότητα νερού	D1533
Σχετική Πυκνότητα	D1298
Χρώμα	D1500

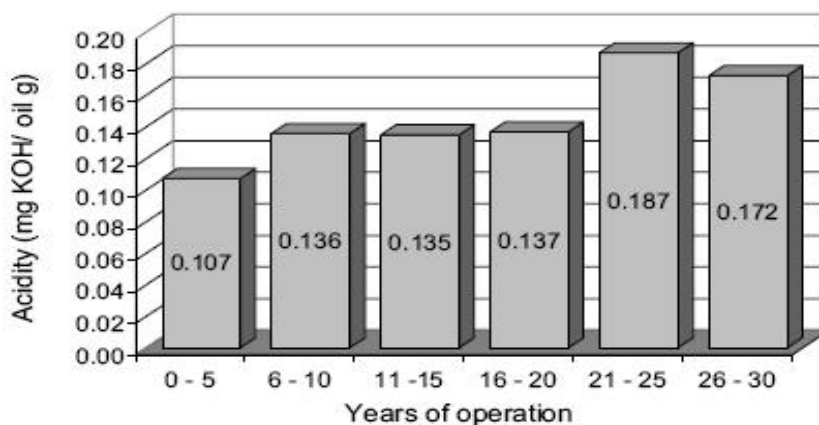
**Πίνακας 4** Φυσικοχημικοί έλεγχοι και όρια αποδεκτών τιμών για τον έλεγχο της ποιότητας των ηλεκτρομονωτικών ελαίων.

**Τάση διάσπασης:** Ως τάση διάσπασης καθορίζεται η τάση κατά την οποία εμφανίζεται διάσπαση του μονωτικού μέσου, στην περίπτωση μας το έλαιο, το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο σημείων διαφορετικού δυναμικού. Πειραματικά, η τάση διάσπασης μπορεί να οριστεί ως διηλεκτρική αντοχή, που είναι η μέγιστη τιμή τάσης, που μπορεί να εφαρμοστεί ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια βυθισμένα στο έλαιο χωρίς να δημιουργηθεί τόξο. Η τάση διάσπασης δεν είναι κριτήριο της ποιότητας κατασκευής του μονωτικού ελαίου, είναι όμως μια συμβατική μέθοδος δοκιμής, που μπορεί να μας αποκαλύψει το βαθμό, στον οποίο νερό ή και άλλα αιωρούμενα σωματίδια είναι αναμεμιγμένα στο έλαιο. Η μετρούμενη τιμή της τάσης διάσπασης εξαρτάται κυρίως από τη συσκευή και τη μέθοδο που θα χρησιμοποιήσουμε. Η συσκευή όπως και η μέθοδος περιγράφονται σε διάφορους κανονισμούς, ο επικρατέστερος των οποίων είναι ο ASTM D 877. Η μέθοδος που περιγράφεται σε αυτό τον κανονισμό είναι και η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη, για την εκτίμηση της ποιότητας των ηλεκτρομονωτικών ελαίων.

**Διεπιφανειακή τάση:** Η μέθοδος σύμφωνα με την οποία μετράται η διεπιφανειακή τάση σε ορυκτέλαια είναι η ASTM D 971. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων απαιτείται ειδική συσκευή (interfacial tensiometer). Η επιφανειακή τάση αποτελεί μοριακή ιδιότητα, που οφείλεται στις έλξεις μεταξύ των μορίων. Το φαινόμενο της μοριακής έλξης εμφανίζεται και στην επιφάνεια που διαχωρίζει δυο αδιάλυτα μεταξύ τους υγρά, π.χ. την επιφάνεια που διαχωρίζει μονωτικό έλαιο και αποσταγμένο νερό. Σ' αυτήν την περίπτωση η επιφανειακή τάση λέγεται διεπιφανειακή τάση. Τα σωματίδια που υπάρχουν ή που δημιουργούνται στο μονωτικό έλαιο τείνουν να συγκεντρωθούν στην επιφάνεια, που διαχωρίζει αυτό από το αποσταγμένο νερό. Η συγκέντρωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής τάσης. Γι' αυτό, ο προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης του ελαίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξεύρεση της παρουσίας προϊόντων, που οφείλονται σε οξείδωση. Επίσης ο προσδιορισμός αυτός οδηγεί σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα και την εξέλιξη των ιδιοτήτων του ελαίου. Τα πιο πάνω ισχύουν τόσο για τα καινούργια έλαια όσο και για τα έλαια που βρίσκονται σε μηχανήματα εν λειτουργία.

**Βαθμός εξουδετέρωσης:** Η εύρεση του βαθμού εξουδετέρωσης, ή οξύτητας, ενός μονωτικού ελαίου περιγράφεται στον κανονισμό ASTM D974, και υποδηλοί τον αριθμό των mg KOH που απαιτούνται για να ουδετεροποιήσουν ένα γραμμάριο

ηλεκτρομονωτικού ελαίου. Η οξύτητα εξαρτάται από τα παραπροϊόντα γήρανσης, όπως και από τις συγκεντρώσεις των πρόσθετων ουσιών, όπως η πιθανή συγκέντρωση PCBs στο σώμα του ελαίου με τιμή μεγαλύτερη των 50 ppm. Ο βαθμός εξουδετέρωσης αποτελεί μέτρο της οξύτητας του ελαίου. Η οξύτητα, που μετράται στα μονωτικά έλαια, πρακτικά, αποτελείται μόνο από την οργανική οξύτητα, γιατί η ανόργανη είναι αμελητέα. Έχει σημασία η παρακολούθηση της οξύτητας του ελαίου, γιατί αύξηση της οξειδωσής του, συνοδεύεται γενικά και από αύξηση της οξύτητάς του. Όπως φαίνεται παρακάτω, με βάση μετρήσεις που έχουν παρθεί σε μονωτικό λάδι μετασχηματιστή, η γήρανση προκαλεί αύξηση του βαθμούς της οξύτητας και επομένως δημιουργεί οξείδια με μεγαλύτερο ρυθμό.



**Σχήμα 5.16** Επίδραση της γήρανσης στην οξύτητα του λαδιού [3]

**Περιεκτικότητα νερού:** Η μέθοδος για την εύρεση της περιεκτικότητας νερού στον όγκο του μονωτικού ελαίου (ppm max) περιγράφεται στον κανονισμό ASTM D1533, ο οποίος απαιτεί τη χρήση ειδικού οργάνου (αναλυτής Karl Fischer). Η αυξημένη περιεκτικότητα νερού μπορεί να σημαίνει τον χαρακτηρισμό του ελαίου στο οποίο περιέχεται, ως ακατάλληλο για χρήση. Αντίθετα η μικρή περιεκτικότητα νερού δε σημαίνει κατ' ανάγκη και την ικανοποιητική ποιότητα του μονωτικού ελαίου. Συνεπώς για το χαρακτηρισμό της ποιότητας του ελαίου η αποκλειστική χρήση αυτής της μεθόδου δεν είναι αρκετή.

**Σχετική πυκνότητα:** Οι μετρήσεις σχετικής πυκνότητας γίνονται σύμφωνα με τον κανονισμό ASTM D1298. Η σχετική πυκνότητα δεν αποτελεί μέτρο ποιότητας του

μετρούμενου δείγματος, είναι όμως μια ένδειξη για την ύπαρξη παραπροϊόντων γήρανσης στον όγκο του. Η αύξηση της σχετικής πυκνότητας μπορεί να οφείλεται στα παραπροϊόντα αποικοδόμησης, στον όγκο του ελαίου, δηλαδή στη χημική αποσύνθεση του μονωτικού χαρτιού, στα παραγόμενα ιόντα χαλκού, ή στις ελεύθερες ρίζες διασπασμένων αλυσίδων υδρογονανθράκων.

**Χρώμα:** Ο κανονισμός, που χρησιμοποιείται συνήθως για τον έλεγχο του χρωματικού βαθμού ενός μονωτικού ελαίου, είναι ο ASTM D1500. Σύμφωνα με αυτόν απαιτείται μια συσκευή, που ονομάζεται χρωματόμετρο, η οποία περιλαμβάνει πηγή φωτός, τυποποιημένους χρωματιστούς γυάλινους δίσκους και δύο γυάλινα δοχεία με κάλυμμα και διάταξη για την παρατήρηση. Οι τυποποιημένοι γυάλινοι δίσκοι χαρακτηρίζονται από συμβατικούς αριθμούς που απέχουν κατά 0.5 ο ένας από τον άλλο. Η κλίμακα αρχίζει από το 0.5 (ανοιχτόχρωμα έλαια) και φτάνει ως το 8 (πλέον σκουρόχρωμα έλαια). Το χρώμα των μονωτικών ελαίων είναι γενικά ανοικτό κίτρινο και διαφέρει λίγο από έλαιο σε έλαιο.

Το χρώμα του ακρησιμοποιήτου ελαίου είναι κάποιο στοιχείο για να εκτιμηθεί η κατάσταση του. Το ίδιο ισχύει τόσο για τα λίγο μεταχειρισμένα έλαια όσο και για τα έλαια, που βρίσκονται σε χρήση για πολύ χρόνο. Αν η κατάσταση των τελευταίων έχει χειροτερεύσει από τη χρήση τους, είναι δυνατό να βγουν συμπεράσματα από τη μεταβολή στο χρώμα τους, σε συνδυασμό όμως και με άλλους ελέγχους. Η μεταβολή του χρώματος του ελαίου που βρίσκεται σε υπηρεσία πιθανό να σημαίνει οξείδωση ή παρουσία ξένων σωματιδίων μέσα σ' αυτό.

Όποτε κρίνεται απαραίτητο, γίνονται φυσικοχημικοί έλεγχοι για τα μεγέθη, που περιγράφονται στον Πίνακα 5, σύμφωνα με τους σχετικούς κανονισμούς.

Έλεγχος	ASTM
Ιξώδες	D445
Ειδική αντίσταση	D1169
Περιεκτικότητα σε χαλκό	D3635
Περιεκτικότητα σε φουρανικά	D5837
Ιλύς	D1698
Σημείο ανάφλεξης	D92
Περιεκτικότητα σε PCBs	D4059

**Πίνακας 5** Πρόσθετοι φυσικοχημικοί έλεγχοι

**Αεριοχρωματογραφία:** Συμπληρωματικά, γίνονται αεριοχρωματογραφικές μετρήσεις, που αποσκοπούν στην καταγραφή των περιεκτικοτήτων των παραγόμενων αερίων λόγω της ταυτόχρονης επιβολής ηλεκτρικής και θερμικής καταπόνησης (συνέργειας) στο συνδυασμό του υγρού-στερεού μονωτικού υλικού. Τα συχνότερα ανιχνευόμενα αέρια με τη βοήθεια Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (High Performance Liquid Chromatography) σε ορυκτά έλαια μετασχηματιστών είναι  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  και άλλοι υδρογονάνθρακες.

Η αεριοχρωματογραφική μελέτη στο έλαιο ενός μετασχηματιστή εντοπίζει τις αέριες φάσεις και τα ποσοστά τους (ppm) με τα οποία εμπεριέχονται. Η σωματιδιακή ρύπανση, όπως και τα διάφορα άλλα στερεά παραπροϊόντα δεν προσδιορίζονται με τη μέθοδο της αεριοχρωματογραφίας και κατά συνέπεια δε λαμβάνονται υπόψη. Αυτού του είδους τα παραπροϊόντα μπορούν να ελέγχονται μόνο μέσα από συγκεκριμένες συμπληρωματικές φυσικοχημικές αναλύσεις -ξεχωριστές για το κάθε πιθανό συστατικό- οι οποίες και θα πρέπει να επαναλαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (π.χ. προσδιορισμός τέφρας). Το γεγονός ότι απαιτείται η παράλληλη διεξαγωγή πολλών και διαφορετικών μετρήσεων για τον τελικό χαρακτηρισμό της κατάστασης του ηλεκτρομονωτικού ελαίου ενδεχομένως υποδηλοί μία πρακτική αδυναμία στη συνολική προσέγγιση του προβλήματος.

**Διηλεκτρική Φασματοσκοπία:** Η διηλεκτρική φασματοσκοπία καταγράφει τη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού με το χρόνο ή με τη συχνότητα. Η μετάβαση από μετρήσεις μιας συχνότητας σε αυτή των πολλών συχνοτήτων είναι απλή, καθώς εφαρμόζοντας κάθε φορά πεδίο διαφορετικής συχνότητας προσδιορίζεται το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμα και παίρνονται οι μετρήσεις για την  $\epsilon_r$  και την  $\tan\delta$ .

Αντίθετα, στο πεδίο του χρόνου τα πράγματα είναι διαφορετικά. Ένα χρονικά μεταβαλλόμενο πεδίο ( π.χ. μια βηματική συνάρτηση ή ένας τετραγωνικός παλμός) εμπεριέχει πληροφορία σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Επομένως, τα διηλεκτρικά μεγέθη που έχουν ορισθεί μέχρι τώρα δεν είναι δυνατόν να περιγράψουν άμεσα τα παρατηρούμενα φαινόμενα. Για το λόγο αυτό παρακάτω μελετάται η συμπεριφορά ενός υλικού σε χρονικά μεταβαλλόμενο πεδίο ξεκινώντας από στοιχειώδεις έννοιες ηλεκτρομαγνητισμού και περιγράφονται οι εξισώσεις μεταξύ των ηλεκτρικών ποσοτήτων στο πεδίο του χρόνου. Στη συνέχεια με τη χρήση

μετασχηματισμών Fourier ή Laplace τα μεγέθη μετατρέπονται στο πεδίο της συχνότητας και συνδέονται με την έννοια της μιγαδικής επιτρεπτότητας.

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια να αντικατασταθούν οι συνήθεις μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων των μονωτικών ελαίων, όπως οξύτητας, χρώματος, τάσης διασπασης, ιξώδους, διεπιφανειακής τάσης, υγρασίας και αεριοχρωματογραφίας από μία μόνο σύνθετη μέτρηση. Η μέθοδος μέτρησης που προτιμάται είναι η «διηλεκτρική φασματοσκοπία στο πεδίο της συχνότητας», όπου γίνεται καταγραφή της μεταβολής της μιγαδικής επιτρεπτότητας στα ηλεκτρομονωτικά έλαια μετασχηματιστών ΥΤ. Προσφέρει το πλεονέκτημα ότι επιτρέπει την εμφάνιση των τυχόν αναπτυσσόμενων μηχανισμών πόλωσης και χαλάρωσης του εξεταζόμενου δείγματος.

## **5.2 Μελέτη ηλεκτρομονωτικών ελαίων με την μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας**

Η βελτίωση του χρόνου ζωής των μετασχηματιστών αλλά και όλου του εξοπλισμού που χρησιμοποιεί ηλεκτρομονωτικά λάδια (Oil Filled Electrical Equipment-OFEE) μέσω της μείωσης των αστοχιών σε αυτά, καθώς και η βελτίωση συνολικά των διηλεκτρικών τους ιδιοτήτων είναι ζωτική για την αξιοπιστία του δικτύου, το κόστος λειτουργίας του και τις επιπτώσεις από την καταστροφή του. Επομένως, στόχος είναι ο έλεγχος της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του ελαίου και η αντιστροφή πιθανών αρνητικών φαινομένων γήρανσης εξαιτίας παραπροϊόντων. Η ιδέα για την υλοποίηση του στόχου είναι η προσθήκη νανο-σωματιδίων χαμηλής συγκέντρωσης στο διηλεκτρικό υγρό (ορυκτέλαιο), σχηματίζοντας ένα μίγμα του οποίου θα μελετάμε τη διηλεκτρική συμπεριφορά.

Συγκεκριμένα, σε μια σειρά μιγμάτων γίνονται μετρήσεις της διηλεκτρικής τους σταθερά και της εφαπτομένη απωλειών ως συνάρτηση της συχνότητας (διηλεκτρική φασματοσκοπία) προκειμένου να ανιχνευθούν τα φαινόμενα πόλωσης και οι μηχανισμοί χαλάρωσης που εμφανίζονται. Επομένως θα ασχοληθούμε με την ηλεκτρική συμπεριφορά του λαδιού και όχι με τη θερμική του, καθώς δεν θα μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα υλικά που χρησιμοποιήσαμε ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Περιγράφεται η δομή, η προέλευση και ορισμένες ιδιότητες και χρήσεις του καθενός. Τα οξείδια που χρησιμοποιήσαμε έχουν μεγάλη διάδοση στη

φύση και ποικιλία εφαρμογών. Για το λόγο αυτό παρουσιάζονται ανεξάρτητα από τα αντιστοιχά τους μέταλλα.

### 5.2.1 Διηλεκτρικά νανορευστά

Τα νανορευστά είναι μία νέα κατηγορία ρευστών τα οποία κατασκευάζονται με τη διασπορά νανοϋλικών (π.χ. νανοσωματιδίων, νανοϊνών, νανοσωλήνων, νανοκαλωδίων, κ.τ.λ.) σε ένα ρευστό βάσης. Με άλλα λόγια, ως νανορευστά θεωρούνται τα κολλοειδή εναιωρήματα τα οποία περιέχουν συμπυκνωμένα νανοϋλικά. Τα νανορευστά χαρακτηρίζονται επίσης ως συστήματα δύο φάσεων με τη μία φάση (στερεή φάση) να βρίσκεται μέσα στην άλλη (υγρή φάση). Ένα σημαντικό ζήτημα που αφορά την ανάπτυξη των νανορευστών είναι η σταθερότητα που παρουσιάζουν. Τα νανορευστά, γενικά, διαθέτουν βελτιώμενες θερμοφυσικές ιδιότητες, όπως είναι η θερμική αγωγιμότητα, η θερμική διάχυση, κ.τ.λ. σε σχέση με τα ρευστά βάσης τους, που μπορεί να είναι το νερό ή κάποιο έλαιο. Εξαιτίας των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους τα νανορευστά φαίνεται να βρίσκουν αρκετές εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Ενδεικτικά αναφέρονται ότι τα νανορευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρονική, στις μεταφορές, στη μεταφορά θερμότητας, στις βιομηχανικές εφαρμογές ψύξης, στη θέρμανση των κτιρίων, στα πυρηνικά συστήματα ψύξης αλλά και στην ηλεκτρική μόνωση υψηλών τάσεων. Στον τελευταίο τομέα, έχει αρχίσει να μελετάται η αντικατάσταση των παραδοσιακών μονωτικών ελαίων με διηλεκτρικά νανορευστά.

Στον τομέα της ηλεκτρικής μόνωσης υψηλών τάσεων εκτός από τα στερεά διηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται και ρευστά διηλεκτρικά, όπως είναι το έλαιο μετασχηματισμού ή αλλιώς μονωτικό έλαιο. Τα μονωτικά έλαια χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις ηλεκτρικές εφαρμογές μόνωσης εξαιτίας του χαμηλού κόστους παρασκευής τους και των πολύ καλών θερμικών χαρακτηριστικών τους. Η χρήση μονωτικών ελαίων για τη μόνωση των ηλεκτρικών συστημάτων απαιτεί την κατασκευή μίας στεγανής θήκης στην οποία θα τοποθετηθεί το μονωτικό έλαιο. Το στεγανό αυτό περίβλημα θα πρέπει να είναι με τέτοιο τρόπο κατασκευασμένο ώστε να λαμβάνεται υπόψη η τυχόν διαστολή και συστολή του ελαίου μέσα σε αυτό. Ένα κύριο πρόβλημα που παρουσιάζουν τα παραδοσιακά μονωτικά έλαια είναι η μείωση των θερμικών και μονωτικών χαρακτηριστικών τους εξαιτίας της δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου από το ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης και της συσσώρευσης

ξένων υλικών από τον περιβάλλοντα χώρο. Εκτός από την ηλεκτρική μόνωση υψηλών τάσεων τα μονωτικά έλαια χρησιμοποιούνται και ως μέσο ψύξης συσκευών ισχύος.

Η ευρεία χρήση των μονωτικών ελαίων στις παραπάνω εφαρμογές οδηγεί στη μελέτη και στην ανάπτυξη νέων τύπων μονωτικών ελαίων με βελτιώμενα θερμικά και διηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Ένα σημαντικό βήμα προς αυτήν την κατεύθυνση έγινε με την ανάπτυξη των διηλεκτρικών νανορευστών. Τα υλικά αυτά κατασκευάζονται με την προσθήκη εναιωρημάτων νανοσωματιδίου στο μονωτικό έλαιο, με σκοπό τη βελτίωση ορισμένων θερμικών και διηλεκτρικών χαρακτηριστικών του.

Μία προσπάθεια ανάπτυξης ενός τέτοιου βελτιώμενου μονωτικού ελαίου έγινε από τον Segal και τους συναδέλφους του. Αυτοί μελέτησαν ένα έλαιο μετασχηματισμού, στο οποίο έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη. Ο σκοπός της ερευνητικής αυτής διαδικασίας ήταν για να μελετηθεί η δυνατότητα εφαρμογής τους στην ψύξη του πυρήνα ενός μετασχηματιστή. Το νανορευστό μαγνητίτη φαίνεται να παρουσιάζει διπλάσια τάση διάσπασης για θετικά μέτωπα εκκένωσης σε σχέση με το αντίστοιχο μονωτικό έλαιο από το οποίο παράχθηκε. Ένα ηλεκτρικό μέτωπο εκκένωσης είναι ένα φαινόμενο το οποίο συμβαίνει σε ένα ηλεκτρικό σύστημα ακριβώς πριν τη δημιουργία του ηλεκτρικού τόξου, στο οποίο οφείλονται οι περισσότερες βλάβες του συστήματος αυτού. Ακόμη, κατά τη δοκιμή του νανορευστού μαγνητίτη παρατηρήθηκε μείωση της ταχύτητας διάδοσης των θετικών μετώπων εκκένωσης, η οποία οφείλεται στην παρουσία των νανοσωματιδίων στο νανορευστό. Η μείωση της ταχύτητας μετάδοσης του μετώπου εκκένωσης, πρακτικά σημαίνει πως για να διασχίσει ένα μέτωπο εκκένωσης το κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων του συστήματος και να προκαλέσει βλάβη σε αυτό απαιτείται περισσότερος χρόνος. Η αύξηση του χρόνου αυτού είναι αρκετή ώστε ο εφαρμοζόμενος παλμός τάσης, που είναι υπεύθυνος για τη βλάβη, να αποσβεστεί. Η παρουσία, λοιπόν, νανοσωματιδίων μαγνητίτη στο μονωτικό έλαιο αναστέλλει τις διαδικασίες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την ηλεκτρική βλάβη του συστήματος.



## 5.2.2 Υλικά προσμίξεων

Τα στερεά υλικά που μελετώνται σε μίγματα με παραφινέλαιο στην παρούσα έρευνα, είναι ανόργανα υλικά σε μορφή λεπτής κόνιας (powder) σχεδόν σφαιρικών σωματιδίων (κόκκων), με διαστάσεις που βρίσκονται στο διάστημα μετάβασης από την περιοχή του μικροκρυστάλλου προς αυτή του νανοκρυστάλλου.

Η έρευνα αποτελεί συνέχεια της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει από το εργαστήριο και που μέχρι στιγμής είχαν εξεταστεί υλικά όπως η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Τα υλικά που επιλέξαμε να εξετάσουμε αποτελούν υλικά τα οποία είναι όμοια υλικών που εμφανίζονται ως παραπροϊόντα στα μονωτικά λάδια κατά τη γήρανση τους ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), καθώς γνωρίζουμε ότι τα τυλίγματα του χαλκού κατασκευάζονται από χαλκό και ότι ο πυρήνας του μετασχηματιστή κατασκευάζεται από σίδηρο. Επομένως, με την απορρόφηση υγρασίας και με την απελευθέρωση υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του λαδιού και του χαρτιού γίνονται χημικές αντιδράσεις που δημιουργούν αυτά τα οξείδια (διαβρωτική δράση λαδιών στα μεταλλικά μέρη του μετασχηματιστή-αύξηση οξύτητας).

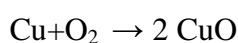
### 5.2.2.1 Οξείδιο του χαλκού (II)

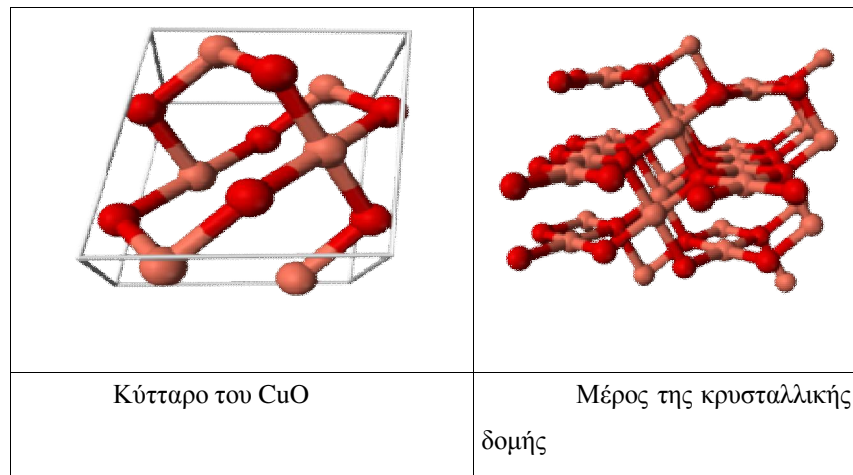
Το οξείδιο του χαλκού ( $\text{CuO}$ ), ή στα αγγλικά cupric oxide, είναι ένα στερεό χρώματος μαύρου και ανήκει στους ημιαγωγούς καθώς έχει ενεργειακό διάκενο  $E_g=1,2 \text{ eV}$



**Σχήμα 5.17** Οξείδιο του χαλκού (II) σε μορφή κόνιας και ορυκτού

Έχει ιοντική δομή και λιώνει στους  $1200^\circ\text{C}$  με απώλεια οξυγόνου. Μπορεί να σχηματιστεί με καύση του χαλκού:





**Σχήμα 5.18** Η κρυσταλλική του δομή

Το οξείδιο του χαλκού (II) χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία στην κεραμική για να παράγει μπλε, κόκκινα, πράσινα ( και μερικές φορές γκρι, ροζ ή μαύρα) βερνίκια. Επίσης, χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής για ζώα και σαν ημιαγωγός p-τύπου επειδή έχει στενό ενεργειακό διάκενο. Οξείδιο του χαλκού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μπαταριών τύπου dry-cell και σαν λειαντικό για γυάλισμα εξοπλισμού. Ακόμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποκατάστατο του οξειδίου του σιδήρου στην κατασκευή εκρηκτικών. Βέβαια, μπορεί το οξείδιο του χαλκού (II) να βρίσκει αρκετές εφαρμογές αλλά έχει διάφορες επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και χρειάζεται προσοχή.

Μοριακό βάρος	79,545 g/mol
Μορφή	Μαύρη κονία
Κρυσταλλική δομή	μονοκλινής
Αριθμός CAS	1317-38-0
Διαλυτότητα στο νερό	αδιάλυτο
Πυκνότητα	6,31 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	1201°C
Σημείο βρασμού	2000°C
Ενεργειακό διάκενο	1,2 eV

**Πίνακας 6** Ιδιότητες του οξειδίου του χαλκού (II)

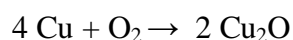
### 5.2.2.2 Οξείδιο του χαλκού (I)

Το οξείδιο του χαλκού (I) είναι μια ανόργανη ένωση με αγγλική ονομασία cuprus oxide ή copper oxide (I) και με χημικό τύπο  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Είναι ένα από τα πιο βασικά οξείδια του χαλκού και ηλεκτρικά ανήκει στους ημιαγωγούς. Έχει χρώμα κοκκινωπό, είναι στερεό και είναι βασικό συστατικό σε αντιρρυπαντικά χρώματα. Η ένωση μπορεί να βρεθεί και σε κίτρινο χρώμα, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων και εμφανίζεται στη φύση σαν ορυκτό με την ονομασία κυπρίτης (cuprite).



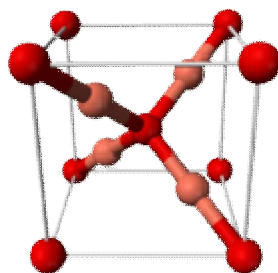
**Σχήμα 5.19** Οξείδιο του χαλκού (I) σε μορφή κονιάς και ορυκτού

Το  $\text{Cu}_2\text{O}$  μπορεί να παρασκευαστεί με διάφορες μεθόδους, με πιο άμεση αυτή της απευθείας οξειδωσή του χαλκού:



Το στερεό είναι διαμαγνητικό. Διαλύεται σε αμμωνία και σχηματίζει το άχρωμο  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ , το οποίο εύκολα οξειδώνεται στο αέρα και παράγει το χρώματος μπλε  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Επίσης, διαλύεται σε υδροχλωρικό οξύ και δίνει διαλύματα  $\text{CuCl}_2^-$ . Διαλύεται ακόμη σε θειικό οξύ και σε νιτρικό οξύ παράγοντας θειούχο χαλκό και νιτρούχο χαλκό, αντίστοιχα.

Η μοριακή του δομή είναι κυβική με σταθερά πλέγματος  $a=4,2696\text{\AA}$ . Τα άτομα του χαλκού είναι οργανωμένα σε δομή FCC ενώ τα άτομα του οξυγόνου σε δομή BCC. Σε κάθε δομικό κελί υπάρχουν 4 άτομα Cu και 2 άτομα O.



**Σχήμα 5.19** Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του χαλκού (I)

Στην ιστορία της φυσικής των ημιαγωγών το  $\text{Cu}_2\text{O}$  είναι ένα από τα πιο μελετημένα υλικά και πολλές πειραματικές παρατηρήσεις και εφαρμογές ημιαγωγών έγιναν πρώτα σε αυτό το υλικό όπως οι διόδοι ημιαγωγών. Σήμερα, το υλικό αυτό ερευνάται πάνω στην οπτική με ημιαγωγούς.

Επίσης, συχνά χρησιμοποιείται σαν χρωστική ουσία, σαν μυκητοκτόνο και σαν προστατευτικό παράγοντα στις μπογιές που βάφονται τα καράβια. Οι ανορθωτές διόδων βασίζονται στο υλικό από το 1924, πολύ πριν εδραιωθεί η χρήση του πυριτίου. Κάποιες βασικές ιδιότητες του δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Μοριακό βάρος	143,09 g/mol
Μορφή	Κόκκινη κωνία
Κρυσταλλική δομή	Κυβική
Αριθμός CAS	13417-39-1
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο
Πυκνότητα	6,0 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	1235° C
Σημείο βρασμού	1800° C
Ενεργειακό διάκενο	2,137 eV

**Πίνακας 7** Ιδιότητες του οξειδίου του χαλκού (I)

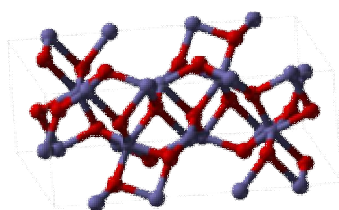
### 5.2.2.3 Οξείδιο του σιδήρου (III)

Το οξείδιο του σιδήρου είναι μια ανόργανη ουσία με χημικό τύπο  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και αγγλική ονομασία iron (III) oxide ή ferric oxide. Είναι ένα από τα 3 βασικά οξείδια του σιδήρου, με τα άλλα δύο να είναι το οξείδιο του σιδήρου (II)- $\text{FeO}$ , το

οποίο είναι σπάνιο, και το οξείδιο του σιδήρου (II-III)- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  το οποίο συναντάται στη φύση σαν μαγνητίτης. Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σαν ορυκτό συναντάται με την ονομασία αιματίτης και είναι η βασική πηγή σιδήρου στη βιομηχανία ατσαλιού. Είναι παραμαγνητικό υλικό, με χρώμα κόκκινο προς καφέ και είναι εύκολα διαλυτό από οξέα. Γνωστό επίσης είναι με την ονομασία σκουριά.

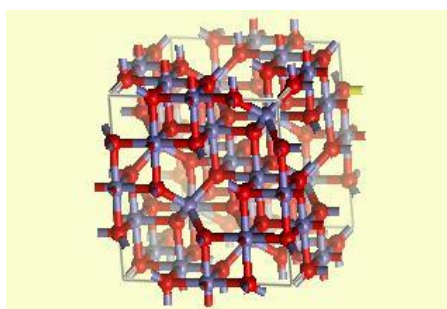
Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  είναι πολύμορφο υλικό και εμφανίζεται κυρίως σε 2 κρυσταλλικούς τύπους τον  $\alpha$  και τον  $\gamma$  :

**$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$**  : έχει ρομβοειδή δομή και είναι η πιο συνηθισμένη μορφή του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Σε αυτή τη δομή, συναντιέται ως ορυκτό στη φύση με την ονομασία αιματίτη, το οποίο εξορύσσεται ως βασικό μετάλλευμα του σιδήρου. Είναι διαμαγνητικό κάτω από τους 260 K και ελαφρώς σιηρομαγνητικό από 260 έως 950 K. Οι μαγνητικές του ιδιότητες εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως πίεση, μέγεθος σωματιδίου και η ένταση του μαγνητικού πεδίου.



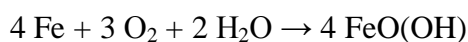
**Σχήμα 5.20** Θεμελιώδης δομή αιματίτη

**$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$**  : κυβική δομή, μετατρέπεται σε  $\alpha$ -φάση στις υψηλές θερμοκρασίες. Στη φύση συναντιέται ως ορυκτό με την ονομασία maghemite. Είναι σιδηρομαγνητικό υλικό, αλλά σε πολύ μικρά σωματίδια, μικρότερα από 10 nm, είναι υπέρ-παραμαγνητικό.

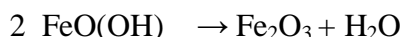


**Σχήμα 5.21** Θεμελιώδης μονάδα maghemite

Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  είναι προϊόν οξείδωσης του σιδήρου και μπορεί να κατασκευαστεί εργαστηριακά από ηλεκτρόλυση διαλύματος διττανθρακικού νατρίου, έναν αδρανή ηλεκτρολύτη, με μια άνοδο σιδήρου:



το ένυδρο προϊόν, FeO(OH), αφυδατώνεται στους 200° C



Η κυριότερη χρήση του είναι ως πρώτη ύλη για την κατασκευή ατσαλιού και σιδήρου. Επίσης χρησιμοποιείται σε κοσμήματα και φακούς. Κάποιες βασικές ιδιότητες του δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Μοριακό βάρος	159,69 g/mol
Μορφή	Κόκκινη-καφέ κονία
Κρυσταλλική δομή	Ρομβοειδή/κυβική
Αριθμός CAS	1309-37-1
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο
Πυκνότητα	5,242 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	1566° C
Ενεργειακό διάκενο	2,2 eV

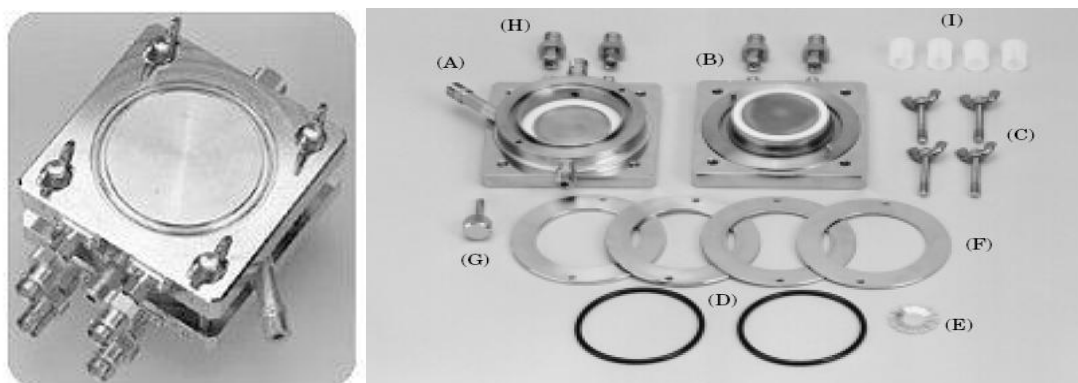
**Πίνακας 8** Ιδιότητες του οξειδίου του σιδήρου (III)

### 5.2.3 Όργανα και διατάξεις ηλεκτρικών μετρήσεων

**Γέφυρα μέτρησης LCR (HP 4284A):** Για τη διεξαγωγή των ηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο μια γέφυρα μέτρησης LCR υψηλής ακρίβειας τύπου 4284A της εταιρίας Hewlett Packard (Agilent), στην οποία συνδέεται το κελί μετρήσεων ρευστών 16452A. Για την συγκεκριμένη γέφυρα μέτρησης έχουμε αναφερθεί αναλυτικά και σε προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες που αφορούν την συγκεκριμένη εργασία, επομένως δεν κρίνεται απαραίτητη περαιτέρω περιγραφή της.

**Κελί διηλεκτρικών μετρήσεων ρευστών (Agilent 16452A):** Η διάταξη λειτουργεί σαν ένας πυκνωτής παράλληλων πλακών, με κατασκευή κατάλληλη για τοποθέτηση ρευστών διηλεκτρικών στο εσωτερικό του. Μεταβάλλοντας το διάκενο μεταξύ των πλακών, είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός μεγαλύτερης ή μικρότερης ποσότητας ρευστού. Αποτελείται από δύο μέρη που αποτελούν ουσιαστικά τις πλάκες του πυκνωτή, οι οποίες έχουν από δύο ακροδέκτες και ενώνονται μεταξύ τους με βίδες. Βιδώνοντας μεταξύ τους τις πλάκες αυτές εφάπτονται και δεν υπάρχει διάκενο στο

πυκνωτή. Γιαντό ανάμεσα τους τοποθετούμε κυκλικό δακτύλιο ποικίλου πάχους (spacer, συγκεκριμένα χρησιμοποιούμε πάχους 3mm) προκειμένου να έχουμε το επιθυμητό διάκενο. Επίσης, περιέχει λαστιχένιους δακτυλίους (O-rings) για την καλύτερη επαφή μεταξύ των πλακών και άρα την αποφυγή σφαλμάτων.



**Σχήμα 5.22** Το κελί των ρευστών και τα επιμέρους κομμάτια του

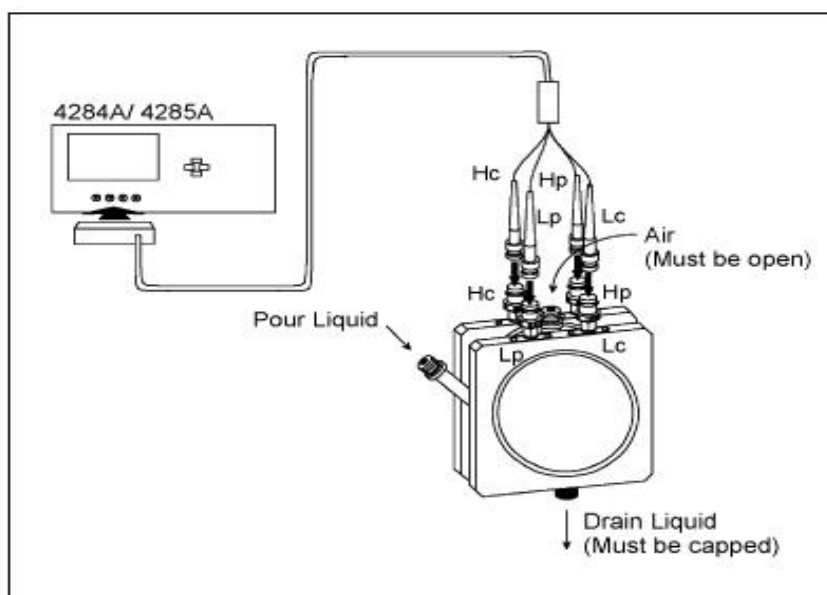
Ο πυκνωτής έχει τρεις εισόδους-εξόδους για το υγρό, που στις μετρήσεις μας συγκεκριμένα χρησιμοποιούσαμε την κάτω για να αδειάσουμε το υγρό από το κελί, την πλάγια για να γεμίζουμε το κελί με υγρό μέσω σήραγγας και την πάνω για να ελέγχουμε την πλήρωση του κελιού με το υγρό μέσω της υπερχειλίσης που προκαλούταν. Έτσι αποφεύγαμε να παραμένει αέρας στο κελί μας και οι μετρήσεις μας να μην είναι αξιόπιστες. Με βάση το datasheet του πυκνωτή έχουμε τα βασικά χαρακτηριστικά του:

Spacer thickness	3mm
Air capacitance value	5.5 pF (+-10%)
Ls (equivalent series inductance)	20 nH
Rs (equivalent series resistance)	0.5 Ω

**Πίνακας 9** Βασικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά πυκνωτή

Η διάταξη αυτή είναι κατάλληλη για μέτρηση στερεών διηλεκτρικών με μορφή κόνιας, η οποία έχει ιδιότητες που προσομοιάζουν σε ρευστό. Χρησιμοποιήθηκε λοιπόν για μετρήσεις μιγμάτων ρευστού-σκόνης.

**Καλώδιο σύνδεσης:** Η γέφυρα LCR διαθέτει 4 ομοαξονικούς ακροδέκτες για σύνδεση με τη μετρούμενη διάταξη του πυκνωτή. Το δυναμικό και το ρεύμα που τους διαρρέει δεν είναι εκ των προτέρων γνωστά, για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως άγνωστοι ακροδέκτες. Διακρίνονται σε υψηλού ρεύματος (Hc, High current), σε χαμηλού ρεύματος (Lc, Low current), σε υψηλού δυναμικού (Hp, High potential) και σε χαμηλού δυναμικού (Lp, Low potential). Τα Hc, Lc χρησιμεύουν για την εφαρμογή του σήματος ρεύματος στον πυκνωτή και τα Hp, Lp για τη μέτρηση της αναπτυσσόμενης τάσης στα άκρα του.



Σχήμα 5.23 Διασύνδεση των οργάνων του πειράματος

#### 5.2.4 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα υλικά που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι κρυσταλλικά υλικά, ιοντικής μορφής και συγκεκριμένα οξείδια μετάλλων. Πρόκειται συνεπώς για διηλεκτρικά υλικά, όπου ο κύριος μηχανισμός πόλωσης στον όγκο του υλικού είναι ο ιοντικός. Επιπλέον, λόγω της κοκκώδους μορφής τους, στις χαμηλές συχνότητες παρουσιάζεται έντονα το φαινόμενο της πόλωσης των επιφανειών. Με βάση τις μετρήσεις που θα κάνουμε θέλουμε να προσδιορίσουμε τις διηλεκτρικές ιδιότητες των μιγμάτων (μιγαδική επιτρεπτότητα, ισοδύναμα σχετική διηλεκτρική σταθερά και εφαπτομένη απωλειών) σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (από 20 Hz έως 1 MHz, δηλαδή σχεδόν 5 τάξεις μεγέθους) και να διερευνήσουμε την εξάρτησή τους από περιβαλλοντικές επιρροές.



Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται τοποθετώντας το προς μελέτη δείγμα μεταξύ των πλακών του πυκνωτή. Για το λόγο αυτό θέλουμε τα μίγματα ελαίου-σκόνης να είναι όσο το δυνατόν ομογενή. Με τον όρο **περιβαλλοντικές επιρροές** αναφερόμαστε στα ακόλουθα :

- Σύσταση και μορφολογία του υλικού: Σε ένα συμπαγές υλικό-λάδι-, οι ιδιότητες παρατηρούνται κατά κύριο λόγο στον όγκο του. Όταν όμως εμπεριέχει και κονία, οι επιμέρους κόκκοι αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε μεγάλο βαθμό. Η κατανομή μεγέθους των κόκκων και ο βαθμός συμπίεσής τους είναι οι κύριοι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη όταν αυτοί αποτελούνται από το ίδιο υλικό. Στην περίπτωση που θα χρησιμοποιήσουμε 2 ειδών κόκκους, από διαφορετικά υλικά, οι ιδιότητες του μίγματος επηρεάζονται κι από τον τρόπο αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.
- Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Οι συνθήκες που λαμβάνονται υπόψη εδώ είναι η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος χώρου. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία του χώρου καθορίζει την εσωτερική ενέργεια και την κατανομή των στοιχειωδών σωματιδίων του στις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις, επομένως και το βαθμό πόλωσης στο ηλεκτρικό πεδίο. Από την άλλη η υγρασία επηρεάζει την απορρόφηση νερού από το διηλεκτρικό, πράγμα σημαντικό τόσο σε μικροσκοπικό επίπεδο ( τα μόρια του νερού είναι ισχυρά δίπολα) όσο και σε μακροσκοπικό (εμφάνιση ρευμάτων διαρροής). Επιπλέον θα λάβουμε υπόψη μας την επίδραση εξωτερικών πεδίων στο εσωτερικό του εργαστηρίου.

#### **5.2.4.1 Ανάμειξη πρώτων υλών**

Οι πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιήσουμε είναι:

- i. Υγρό διηλεκτρικό: φαρμακευτικό παραφινέλαιο, μάρκας Columbia Petro Chem PVT. Είναι ευρέως διαθέσιμο ορυκτέλαιο με ιξώδες 32.10 mPa s στους 20°C και ειδική βαρύτητα 0.845 στους 25°C.
- ii. Κονία του Οξειδίου του χαλκού (II) (CuO), μάρκας Riedel-de Haen No 12867. Με μοριακό βάρος 79,54 g/mol, χρώματος κόκκινου
- iii. Κονία του Οξειδίου του χαλκού (II) (bottle)
- iv. Κονία του Οξειδίου του χαλκού (I) (Cu<sub>2</sub>O), μάρκας Riedel-de Haen No 12841, χρώματος μαύρου
- v. Κονία του Οξειδίου του σιδήρου (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) , μάρκας Merck

vi. Κονία του Οξειδίου του σιδήρου (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), bottle

Για δοκιμή χρησιμοποιήσαμε και κονία οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ , rutile titania), μάρκας Aldrich No 637262, 99.5%.

Όπως φαίνεται χρησιμοποιήσαμε οξείδια των ίδιων μετάλλων διαφορετικού όμως τύπου, των οποίων τις διαφορές θα δούμε στα αποτελέσματα των μετρήσεων. Για κάθε δείγμα προσθέταμε 20ml από παραφινέλαιο με φαρμακευτική σύριγγα, με την απαιτούμενη προσοχή, καθώς μικρά λάθη θα είχαν άλλα αποτελέσματα από τα επιθυμητά στις συγκεντρώσεις των δειγμάτων. Η μέτρηση του βάρους της κονίας γινόταν με ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας και έπειτα προσθέτονταν στο παραφινέλαιο. Επίσης, κατά την προετοιμασία του μείγματος, χρειάζονταν προσοχή ώστε να αφεθεί εκτεθειμένο όσον το δυνατό λιγότερο στην υγρασία του περιβάλλοντος.

Τα μίγματα υποβάλλονταν για 30 με 45 λεπτά της ώρας στους υπερήχους (35 kHz, 170 W) ώστε να αναμιχθούν όσο το δυνατόν καλύτερα και να αποφευχθεί όσο το δυνατό περισσότερο η καθίζησή τους. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις λαμβάνονταν αμέσως μετά τους υπερήχους.

Οι υπέρηχοι είναι τα ηχητικά κύματα με συχνότητα μεγαλύτερη από 20 kHz. Σε μια διαδικασία που είναι γνωστή ως σπηλαίωση, δημιουργούνται εκατομμύρια μικροσκοπικές φυσαλίδες μέσα στο υγρό μέσο, χάρη στα θετικά και αρνητικά κύματα πίεσης στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, οι φυσαλίδες δημιουργούνται όταν η πίεση του υγρού ελαττώνεται απότομα και καταστρέφονται όταν η πίεση αυξάνεται απότομα. Η σπηλαίωση στην περίπτωση μας δημιουργείται από τους υπερήχους στο μίγμα λάδι-κονία, όπου αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της υψηλής πίεση και θερμοκρασία. Η δημιουργία και η καταστροφή φυσαλίδων λόγω των κυμάτων πίεσης δημιουργεί ταλαντώσεις και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της κονίας με αποτέλεσμα να απομακρύνονται.

### 5.2.5 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, παίρνουμε μετρήσεις στο κελί του πυκνωτή χωρίς να προσθέσουμε σε αυτό διηλεκτρικό, προκειμένου να μετρήσουμε τη χωρητικότητα του κενού  $C_{p0}$ . Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων και με τη βοήθεια της γέφυρας μετράται η χωρητικότητα  $C_p$  και η αγωγιμότητά του  $G$  στο επιθυμητό φάσμα συχνοτήτων. Έτσι, μπορεί να υπολογιστεί για κάθε συχνότητα το πραγματικό ( $k'=C_p$

$/C_{po}$ ) και το φανταστικό μέρος ( $k''= G/\omega C_{po}$ ) της μιγαδικής επιτρεπτότητας, καθώς και η εφαπτομένη απωλειών ( $\tan\delta=k''/k'$ ).

Στα πειράματα που έγιναν, το κελί μετρήσεων υγρών τοποθετήθηκε στον πάγκο του εργαστηρίου, χωρίς έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών. Επομένως οι μετρήσεις πάρθηκαν υπό συνθήκες δωματίου (θερμοκρασία 20-30 ° C, σχετική υγρασία 30-40%).

#### 5.2.5.1 Παράμετροι διηλεκτρικών μετρήσεων

Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της γέφυρας LCR κατά τη λήψη και αποθήκευση των μετρήσεων χρησιμοποιεί ορισμένες παραμέτρους, που καθορίζονται από το χρήστη. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις συνοψίζονται παρακάτω :

- Κλίμακα συχνοτήτων: Λογαριθμική
- Εύρος συχνοτήτων: συχνότητα έναρξης  $f_{start}=20$  Hz, συχνότητα λήξης  $f_{stop}=10^6$  Hz
- Τύπος μετρήσεων:  $C_p$ -G (χωρητικότητα-αγωγιμότητα σε παράλληλη σύνδεση)
- Αριθμός μετρήσεων που λαμβάνονται σε κάθε συχνότητα  $avg=1$  ή  $avg=8$
- Χρόνος μεταξύ των μετρήσεων: 1 sec
- Συνεχής συνιστώσα εφαρμοζόμενης τάσης:  $bias=0$
- Πλάτος εναλλασσόμενου σήματος: 20mV

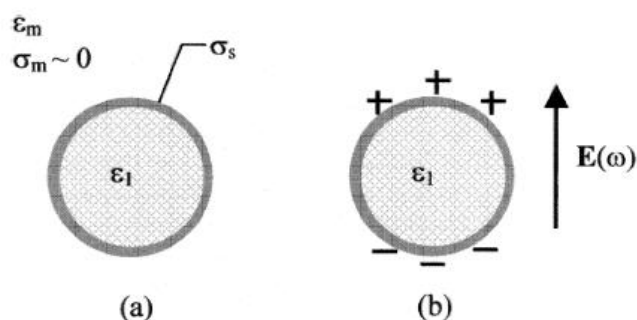
Αφού βάλουμε σαν είσοδο στο πρόγραμμα τις παραπάνω επιθυμητές τιμές για τις μετρήσεις πατάμε το Enter και παίρνουμε τις μετρήσεις για το δείγμα που έχουμε τοποθετήσει.

Κάθε φορά που παίρνει μετρήσεις η γέφυρα LCR μετρά όπως είπαμε την αγωγιμότητα και την χωρητικότητα του διηλεκτρικού υλικού. Ο υπολογισμός της μιγαδικής επιτρεπτότητας μπορεί επομένως να γίνει άμεσα αν το διηλεκτρικό υλικό καλύπτει την περιοχή μεταξύ των ηλεκτροδίων. Επίσης, κάθε φορά που βρισκόμαστε στο εργαστήριο για μετρήσεις, πριν τοποθετήσουμε το μείγμα στον πυκνωτή παίρναμε μετρήσεις για το κενό, οι οποίες ήταν διαφορετικές από αυτές που είχε αποθηκεύσει ο υπολογιστής. Έτσι κάθε φορά που επεξεργαζόμαστε τις μετρήσεις χρησιμοποιούσαμε την τιμή της χωρητικότητας κενού που είχαμε μετρήσει αρχικά, για να έχουμε μεγαλύτερη αξιοπιστία.

### 5.2.5.2 Μοντελοποίηση διηλεκτρικού

Εδώ παρουσιάζεται το θεωρητικό μοντέλο, το οποίο θα χρησιμοποιήσουμε για την ερμηνεία του αποτελέσματος των πειραμάτων. Η ερμηνεία αυτή λαμβάνει υπόψη το θεωρητικό έργο διαφόρων ερευνητών, από όπου προκύπτει ότι οι συνολικές διηλεκτρικές ιδιότητες των μιγμάτων ελαίου-σωματιδίων, εξαρτώνται κυρίως από την αγωγιμότητα και τη συγκέντρωση φορτίων στις διαχωριστικές επιφάνειες.

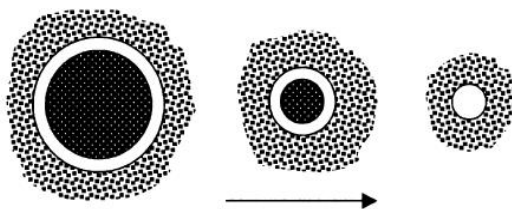
Το Σχήμα 5.24 παρουσιάζει τις κύριες διηλεκτρικές παραμέτρους για την περίπτωση κρυσταλλικών κόκκων μέσα σε μονωτικό έλαιο, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Η μέγιστη επιφανειακή αγωγιμότητα αντιστοιχεί στις χαμηλότερες συχνότητες, όπου το επιδερμικό πεδίο μεταφέρει τους φορείς κατά μήκος της επιφάνειας, επάγοντας μια πολικότητα μεταξύ των φορτισμένων άκρων των κόκκων. Οι κόκκοι γίνονται μεγάλα δίπολα, τα οποία συνεισφέρουν στην διηλεκτρική πόλωση του υλικού. Πρόκειται δηλαδή για ένα είδος διεπιφανειακής πόλωσης. Επομένως, η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  του μίγματος ελαίου-κονίας μπορεί να λάβει μεγαλύτερες τιμές από το σκέτο έλαιο. Αντίστοιχα βέβαια και οι διηλεκτρικές απώλειες είναι μεγαλύτερες λόγω της κίνησης μεγαλύτερου αριθμού φορτίου.



**Σχήμα 5.24** (a) Οι παράμετροι του μοντέλου Ο' Konski για διηλεκτρικά σωματίδια σε διηλεκτρικό υγρό (b) Το επαγόμενο δίπολο ως αποτέλεσμα της επίδρασης εναλασσόμενου πεδίου μικρής συχνότητας

Στις υψηλότερες συχνότητες, όπου συναντάται χαμηλή επιφανειακή αγωγιμότητα, δε σχηματίζονται δίπολα. Πραγματικά, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν η διεπιφανειακή πόλωση αποτελεί έναν αργό διηλεκτρικό μηχανισμό. Επομένως, οι διηλεκτρικές ιδιότητες οφείλονται αποκλειστικά στους γρηγορότερους μηχανισμούς πόλωσης (κυρίως τον ιοντικό) που αναπτύσσονται στον όγκο του υλικού και είναι ανεξάρτητοι του μεγέθους των κόκκων. Επειδή, το μεγαλύτερο ποσοστό των

μειγμάτων αποτελείται από παραφινέλαιο ( $\kappa'_{oil}=2,2$ ), ο παράγοντας που καθορίζει την ενεργό τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι ο χώρος που καταλαμβάνουν οι κόκκοι.



**Σχήμα 5.25** Οι διεπιφανειακές ιδιότητες αυξάνονται απότομα όσο μικραίνει το μέγεθος του σωματιδίου

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.25, η διεπιφανειακή πόλωση είναι πιο έντονη όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του κόκκου, καθώς αυξάνει το συνολικό εμβαδό των επιφανειών. Δηλαδή για ίδια ποσότητα σωματιδίων, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων τόσο μεγαλύτερη είναι η διεπιφανειακή πόλωση.

Προχωρώντας σε πιο μακροσκοπικό επίπεδο, η διηλεκτρική απόκριση των κόκκων της κονίας, μπορεί να συσχετιστεί με την ύπαρξη υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων επιφάνειας. Οι εισαγόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις επιφάνειας οφείλονται στο γεγονός ότι η περιοδικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος τερματίζεται απότομα στην επιφάνεια των κόκκων. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν λύσεις της εξίσωσης Schrodinger που αντιστοιχούν στην εισαγωγή ενεργειακών επιπέδων μέσα στο ενεργειακό διάκενο του υλικού και σε φανταστικές τιμές του κυματοδιανύσματος  $k$ . Αυτές οι κυματικές εξισώσεις είναι αποσβενύμενα κύματα, που εξασθενούν εκθετικά με το βάθος από την επιφάνεια των κόκκων. Είναι χωρικά εντοπισμένα, σε αντίθεση με τα κύματα Bloch που διαδίδονται μέσα στους νανοκρυστάλλους, και σε ένα τέλειο κόκκο μπορούν να υπάρξουν μόνο γύρω από την επιφάνεια.

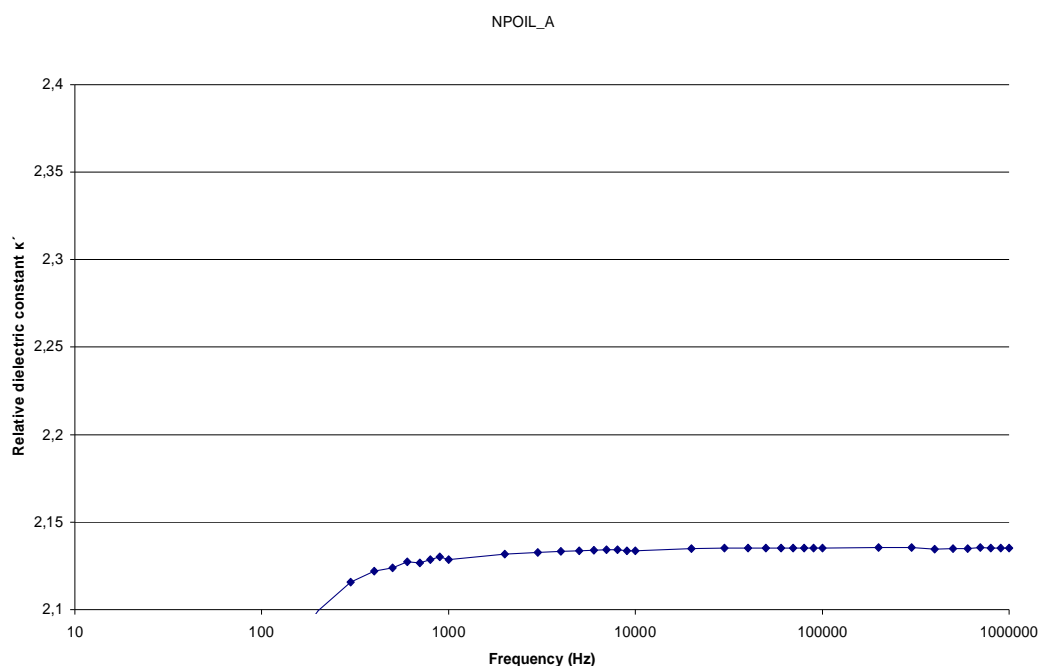
Η συνολική κατανομή ηλεκτρονίων που απαιτείται για να καταστήσουν την επιφάνεια πλήρως ηλεκτρικά ουδέτερη πραγματοποιείται όταν η ζώνη των επιφανειακών καταστάσεων είναι μόνο μερικώς πλήρης. Συγκεκριμένα οι επιφανειακές καταστάσεις μιας ηλεκτρικά ουδέτερης επιφάνειας είναι πλήρεις μέχρι "ένα ουδέτερο ενεργειακό επίπεδο"  $\Phi_0$ . Όταν υπάρχουν κενές καταστάσεις κάτω από το  $\Phi_0$  τότε η επιφάνεια έχει αμιγώς θετικό φορτίο, ενώ αν υπάρχουν πλήρεις καταστάσεις πάνω από το  $\Phi_0$  τότε η επιφάνεια αποκτά αμιγώς αρνητικό φορτίο.

Για κρυσταλλικούς κόκκους με διαστάσεις κάτω του 1μm η διαδικασία απορρόφησης ηλεκτρικής ενέργειας στην επιφάνεια ή στον όγκο, μπορεί να μοντελοποιηθεί με διαγράμματα δυναμικής ενέργειας. Στις χαμηλές συχνότητες, η παρεχόμενη ηλεκτρική μεταβάλλει την πληρότητα των επιφανειακών καταστάσεων στα πολικά άκρα του μορίου, επάγοντας έτσι επιφανειακή συσσώρευση ή απογύμνωση φορέων. Το υψηλό και το χαμηλό επίπεδο πληρότητας επιφανειακών καταστάσεων στα απέναντι άκρα του κόκκου καθορίζουν την ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται πάνω στην επιφάνεια από το πεδίο.

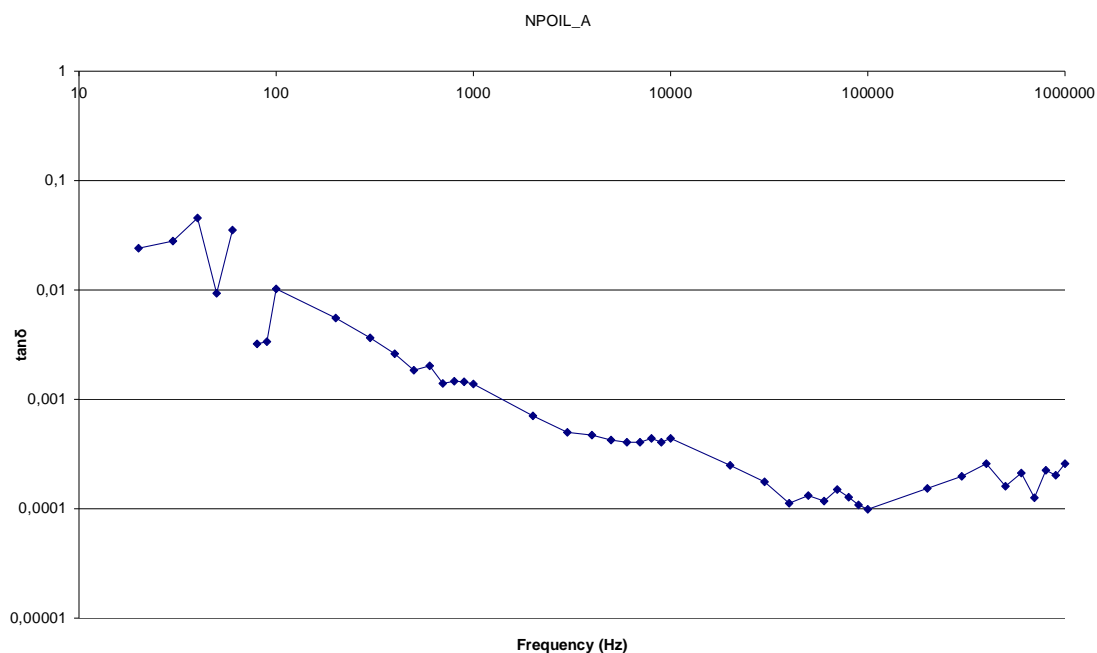
## 5.2.6 Πειραματικές μετρήσεις- Αποτελέσματα

### 5.2.6.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες παραφινέλαιου

Αρχικά, πήραμε μετρήσεις για σκέτο λάδι, χωρίς προσθήκη σωματιδίων, προκειμένου να δούμε την διηλεκτρική συμπεριφορά του και να αξιοποιήσουμε τις μετρήσεις προκειμένου να γίνει σύγκριση με τα επόμενα μίγματα. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου με απόσταση των πλακών του πυκνωτή ίση με 3mm και έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:



**Σχήμα 5.26** Σχετική διηλεκτρική σταθερά παραφινέλαιου στο πεδίο της συχνότητας



**Σχήμα 5.27** Εφαπτομένη απωλειών του παραφινέλαιου στο πεδίο της συχνότητας

Όπως φαίνεται, για το παραφινέλαιο η διηλεκτρική σταθερά  $k'$  είναι περίπου 2.13 και έχει μεγάλη σταθερότητα για συχνότητες μεγαλύτερες του 1kHz, όπου είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από τη συχνότητα. Επίσης, ταυτόχρονα με τη σταθερότητα του  $k'$  έχουμε συνεχώς μειούμενες απώλειες με την αύξηση της συχνότητας κι έτσι μπορούμε να πούμε ότι προσομοιώνουμε σε μεγάλο βαθμό τα λάδια που χρησιμοποιούνται στις διάφορες συσκευές και ιδίως στους μετασχηματιστές.

Στις χαμηλές συχνότητες το  $k'$  έχει μικρότερη τιμή κι αυτό εξαιτίας των ανωμαλιών που εμφανίζονται κατά τη μέτρηση της χωρητικότητας κενού  $C_{po}$ . Αυτές οι ανωμαλίες έχουν να κάνουν με τις μετρήσεις και όχι με τη φύση του μίγματος και πιθανοί λόγοι ύπαρξής τους είναι:

- α) Μετρήσεις κοντά στα όρια μέτρησης του συστήματος
- β) Παρασιτικά φαινόμενα χωρητικοτήτων
- γ) Παρεμβολή από το ηλεκτρικό δίκτυο (50Hz και αρμονικές)

Για την εφαπτομένη απωλειών σε γενικές γραμμές παρατηρείται μείωση με την αύξηση της συχνότητας, με τιμές από περίπου 0.05 (για τις χαμηλές συχνότητες) έως 0.0001 (για τις υψηλές συχνότητες). Οι ανωμαλίες που παρατηρούνται στις τιμές της  $\tan\delta$  κοντά στο 0,0001 οφείλονται στο ότι είναι στα όρια του μετρητικού

συστήματος, ενώ αυτές στις χαμηλές συχνότητες είναι οι αντίστοιχες που παρουσιάζονται και στη διηλεκτρική σταθερά.

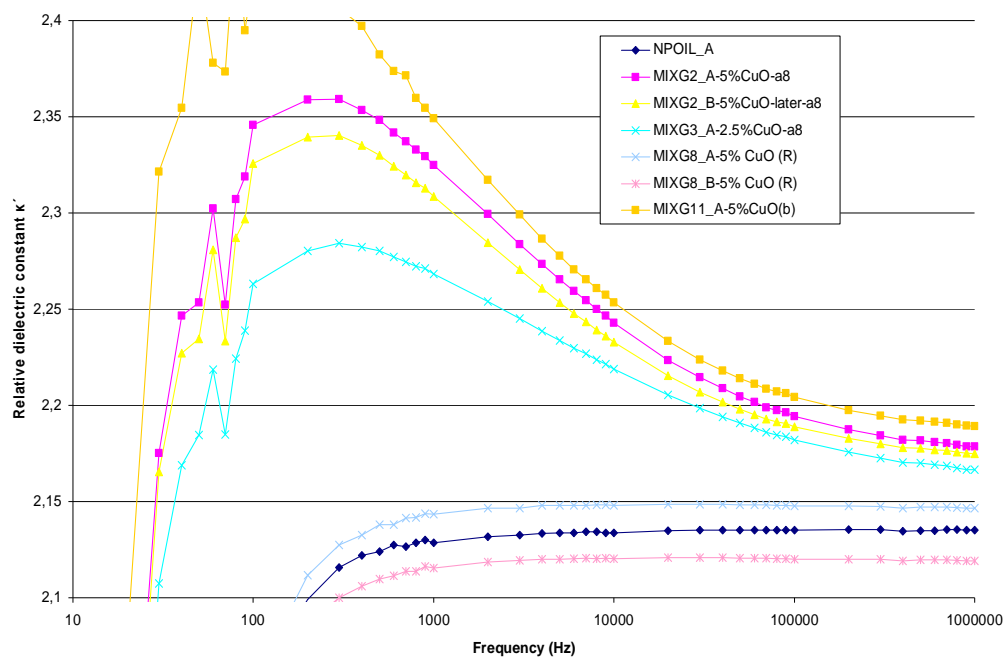
#### **5.2.6.2 Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου - CuO**

Χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικά είδη οξειδίου του χαλκού (II) , δηλαδή με διαφορετικά μεγέθη κόκκων.

- Το μίγμα MIXG2, έχει σύσταση 20ml παραφινέλαιο, 1 gr CuO (b) δηλαδή 5% CuO σε περιεκτικότητα (θεωρητικά). Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 45 λεπτά και πάρθηκαν δύο μετρήσεις με σχετικά μικρή χρονική διαφορά, οι MIXG2\_A και MIXG2\_B.
- Το μίγμα MIXG3 έχει περιεκτικότητα 2,5% (θεωρητικά) σε CuO (b), για το οποίο χρησιμοποιήθηκαν 10ml του μίγματος MIXG2 και προστέθηκαν 10ml παραφινέλαιο. Αφέθηκε για 30 λεπτά στους υπερήχους και πάρθηκε η μέτρηση MIXG3\_A.
- Το μίγμα MIXG8 αποτελείται από 20ml παραφινέλαιο, 1 gr CuO (Riddle) δηλαδή θεωρητικά 5% περιεκτικότητα. Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 1 ώρα αλλά δεν ανακατεύτηκε καλά. Πάρθηκαν 2 μετρήσεις με διαφορετικό μέσο όρο μετρήσεων ανά μέτρηση, η MIXG8\_A (avg=8) και η MIXG8\_B (avg=1), με διαφορά χρόνου.
- Το MIXG11 είναι επανάληψη του μίγματος MIXG2, για το οποίο πάρθηκαν 4 μετρήσεις με χρονική διαφορά, που λόγω της ομοιότητάς τους κρατάμε τη MIXG11\_A

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη διηλεκτρική σταθερά και την εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  :



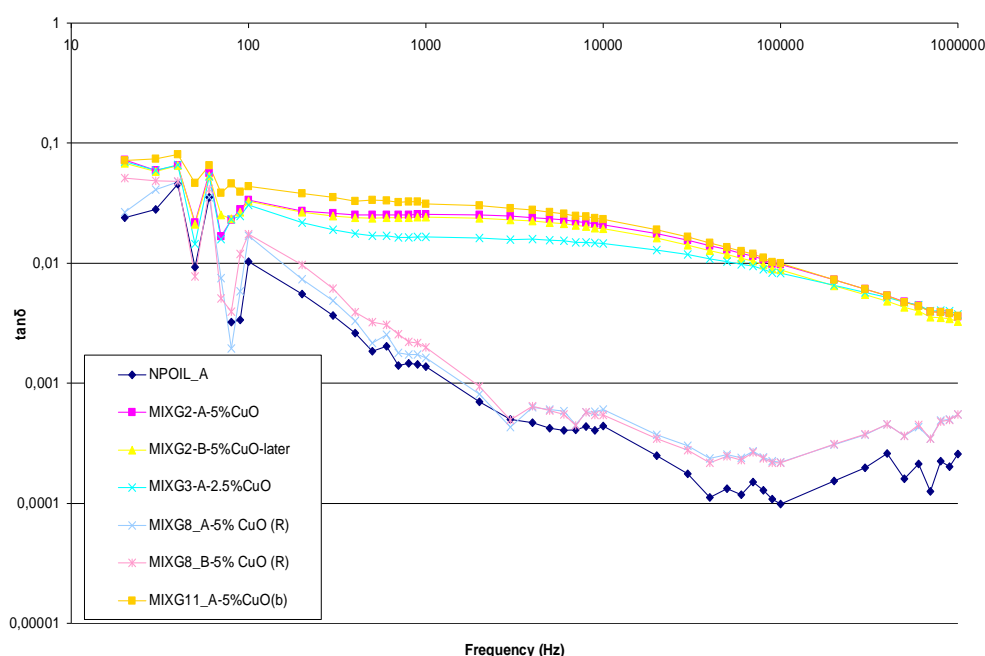


**Σχήμα 5.28** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-CuO στο πεδίο της συχνότητας

Για τη διηλεκτρική σταθερά  $k'$  παρατηρούμε διαφορετική συμπεριφορά των μιγμάτων ανάλογα με το μέγεθος του κόκκου και την περιεκτικότητα του μίγματος σε οξείδιο του χαλκού (II). Για τις μετρήσεις των μιγμάτων παραφινέλαιου-CuO (b), παρατηρούμε μια απότομη κορυφή στην περιοχή συχνοτήτων 100 Hz – 1 kHz που καταλήγει σε μια τιμή περίπου 2.16-2.19 στο 1 MHz. Η διαφορά μεταξύ των μιγμάτων MIXG2, MIXG11 και του MIXG3 είναι ότι το MIXG3\_A είναι μετατοπισμένο προς τα κάτω, δηλαδή έχει μικρότερες τιμές  $k'$ . Επίσης η διαφορά που παρατηρούμε μεταξύ των μετρήσεων MIXG2\_A και MIXG2\_B οφείλεται στην καθίζηση των κόκκων του CuO που γίνεται με την πάροδο του χρόνου και οδηγεί σε μεγαλύτερη καθαρότητα τον όγκο του μίγματος. Για αυτό και το MIXG2\_B είναι ελαφρά μετατοπισμένο προς τα κάτω, σε σχέση με το MIXG2\_A. Σε σχέση με το MIXG11, παρόλο που είναι ίδιας σύνθεσης με το MIXG2, παρατηρούμε αύξηση της κορυφής του  $k'$  στην τιμή 2.45 σε σχέση με το μέγιστο 2.35 του MIXG2. Αυτή προφανώς οφείλεται στην καλύτερη ανάμειξη των κόκκων.

Στο μίγμα παραφινέλαιου-CuO (Riddle) έχουμε διαφορετική συμπεριφορά, καθώς δεν εμφανίζεται αυτή η κορυφή και τα επίπεδα της διηλεκτρικής σταθεράς είναι πιο χαμηλά. Όπως αναφέρθηκε η ανάμειξη των κόκκων στο παραφινέλαιο δεν

ήταν καλή, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις για το μίγμα MIXG3 να κυμαίνονται γύρω από τις τιμές του σκέτου λαδιού. Βέβαια, αυτό το είδος του CuO παρόλα αυτά, όπως είπαμε δεν παρουσιάζει κορυφή κι αυτό έχει να κάνει με το μέγεθος του κόκκου.



**Σχήμα 5.29** Εφαπτομένη απωλειών του μίγματος παραφινέλαιου-CuO στο πεδίο της συχνότητας

Για την εφαπτομένη απωλειών έχουμε και πάλι ουσιαστικά την ομαδοποίηση των μετρήσεων με αυτές του μίγματος παραφινέλαιου-CuO (b) να παρουσιάζουν πιο ομαλή μείωση με την αύξηση της συχνότητας, σε σχέση με το σκέτο παραφινέλαιο. Η συμπεριφορά του μίγματος παραφινέλαιου-CuO (Riedel) παρουσιάζει συμπεριφορά αντίστοιχη του σκέτου παραφινέλαιου. Οι τιμές της  $\tan\delta$  για τα μίγματα MIXG2, MIXG3, MIXG11 κυμαίνονται περίπου από 0.004 έως 0.08 ενώ για το μίγμα MIXG8 από 0.002 έως 0.05. Ουσιαστικά με την ανάμειξη κόκκων CuO(b) στο παραφινέλαιο πετυχαίνουμε ουσιαστικά μια ομαλοποίηση της καμπύλης για συχνότητες μεγαλύτερες των 100Hz.

Γενικά, μπορούμε να συμπεράνουμε τα παρακάτω:

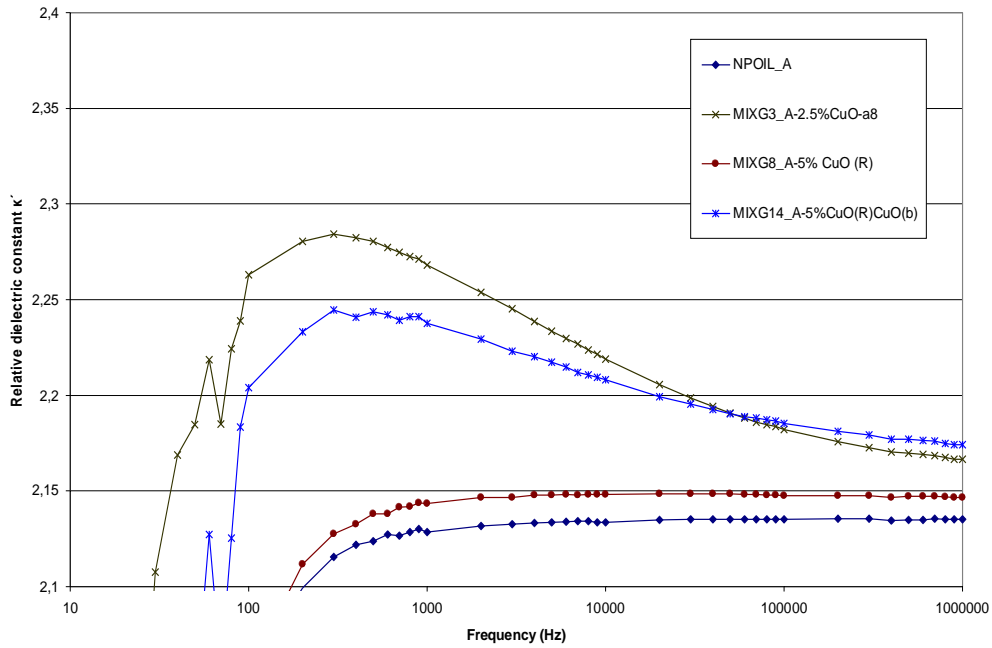
- Παρατηρούμε ότι έχουμε διηλεκτρικό μηχανισμό γύρω από τη συχνότητα 300Hz όπου έχουμε απότομη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς (συντονισμός) κι έπειτα απότομη μείωσή της (χαλάρωση). Δηλαδή, εμφανίζεται για μια στενή ζώνη συχνοτήτων ένας διηλεκτρικός μηχανισμός πόλωσης. Ο μηχανισμός αυτός είναι ένα είδος διεπιφανειακής πόλωσης.

Αντίστοιχα, οι διηλεκτρικές απώλειες είναι μεγαλύτερες λόγω της κίνησης μεγαλύτερου αριθμού φορτίου.

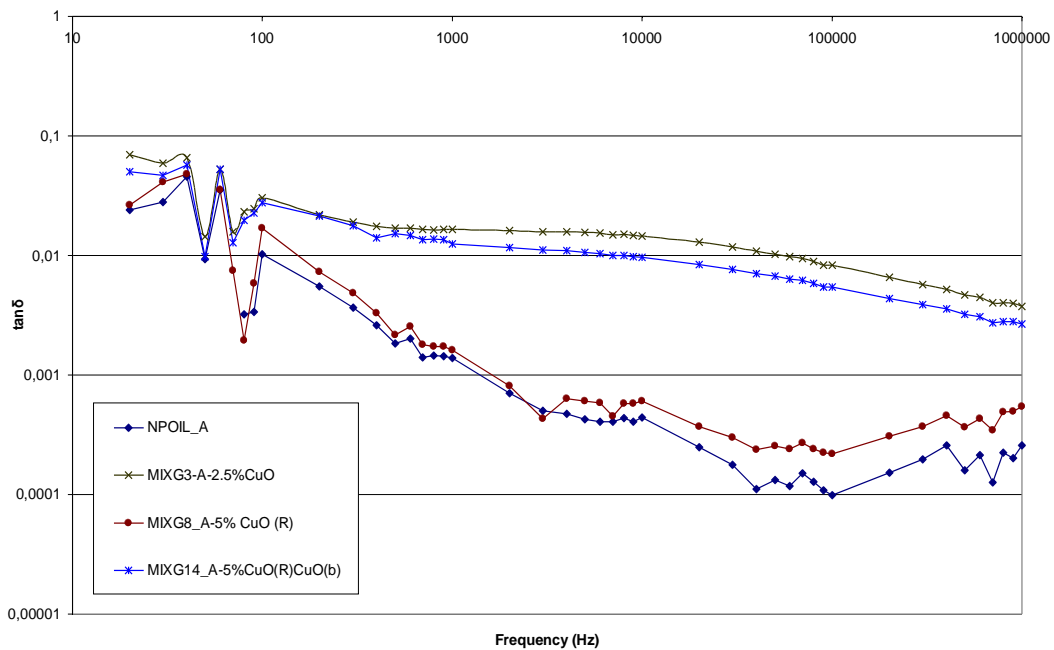
Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν η διεπιφανειακή πόλωση αποτελεί έναν αργό διηλεκτρικό μηχανισμό. Επομένως, στις υψηλότερες συχνότητες οι διηλεκτρικές ιδιότητες οφείλονται αποκλειστικά στους γρηγορότερους μηχανισμούς πόλωσης (κυρίως τον ιοντικό) που αναπτύσσονται στον όγκο του υλικού και είναι ανεξάρτητοι του μεγέθους των κόκκων.

- Σύμφωνα με την μοντελοποίηση που κάναμε, το μέγεθος των κόκκων της σκόνης καθορίζει τη διηλεκτρική συμπεριφορά στις χαμηλές συχνότητες. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων, λόγω της αύξησης του συνολικού εμβαδού των διεπιφανειών. Επομένως, για αυτό και στις μετρήσεις του μίγματος παραφινέλαιου-CuO(Riddle) ο διηλεκτρικός μηχανισμός που εμφανιζόταν για το CuO (bottle) δεν υπάρχει, λόγω του μεγάλου μεγέθους των κόκκων και της κακής ανάμιξης με το λάδι.
- Για το μίγμα με CuO (Riedel), γύρω από τη συχνότητα του 1MHz παρατηρούμε ελαφρή μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς, που σε συνδυασμό με την αύξηση των απωλειών δείχνει ότι ενδεχομένως επιδρά μηχανισμός χαλάρωσης. Βέβαια αυτή η παρατήρηση δεν είναι ξεκάθαρη, αλλά έχει βάρος γιατί αναφέρεται σε δημοσιεύσεις αντίστοιχου περιεχομένου [13,14]
- Το οξείδιο του χαλκού (I), ηλεκτρικά είναι ημιαγωγός και έχει ενεργειακό διάκενο 2.137 eV και σχετική διηλεκτρική σταθερά 18.1. Επομένως, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικής  $k'$  του μίγματος, πράγμα που φαίνεται για κάθε μέτρηση που παίρνουμε. Ο συντελεστής απωλειών  $k''$  μειώνεται, καθώς το παραφινέλαιο συνεχίζει να παίζει τον βασικό ρόλο στο μίγμα. Βέβαια, λόγω του ότι προσθέτουμε τα νανοσωματίδια οι απώλειες αυξάνονται, αναλόγως με το μέγεθος του κόκκου.

Στη συνέχεια, κατασκευάσαμε το μίγμα MIXG14, το οποίο περιέχει CuO και από τα δύο είδη. Συγκεκριμένα, έχει συγκέντρωση 2.5% CuO (Riedel) και 2.5% CuO(bottle) σε 20ml παραφινέλαιου. Κι έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα:



**Σχήμα 5.30** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-CuO- CuO(R) στο πεδίο της συχνότητας



**Σχήμα 5.31** Εφαπτομένη απωλειών του μίγματος παραφινέλαιου-CuO-CuO(R) στο πεδίο της συχνότητας

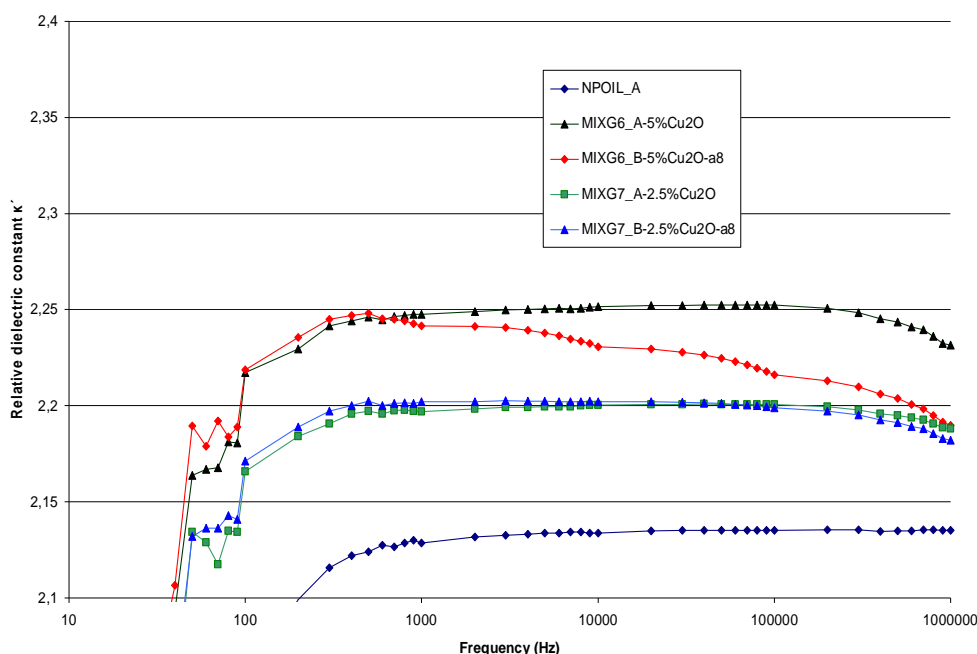
Παρατηρούμε ότι η ανάμειξη των δύο ειδών CuO δεν δημιουργεί κάποιο νέο φαινόμενο. Βέβαια όπως είναι λογικό, λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης CuO (bottle) έχουμε χαμηλότερη κορυφή κατά το διεπιφανειακό μηχανισμό πόλωσης και

λίγο μικρότερες απώλειες. Το βασικό που μπορούμε να παρατηρήσουμε, είναι ότι έχουμε αυξημένη διηλεκτρική σταθερά του νέου μίγματος για τις υψηλές συχνότητες και ότι ο ιοντικός μηχανισμός χαλάρωσης που υποθέσαμε για το μίγμα CuO (Riedel) δεν παρατηρείται. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποσβένεται από την παρουσία των νανοσωματιδίων CuO (bottle).

### 5.2.6.3 Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου – Cu<sub>2</sub>O

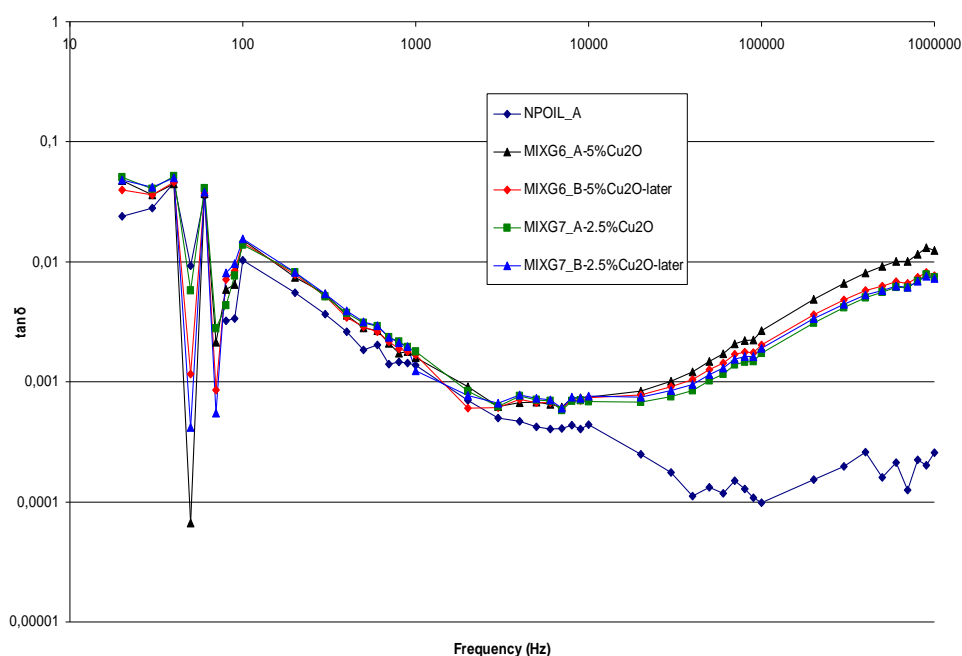
Χρησιμοποιούμε ένα μέγεθος κόκκων Cu<sub>2</sub>O για τα μίγματα που κατασκευάζουμε και παίρνουμε τις παρακάτω μετρήσεις:

- Το μίγμα MIXG6, έχει σύσταση 20ml παραφινέλαιο, 1 gr Cu<sub>2</sub>O δηλαδή 5% Cu<sub>2</sub>O σε περιεκτικότητα (θεωρητικά). Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 45 λεπτά και πάρθηκαν δύο μετρήσεις, με διαφορετικό μέσο όρο μετρήσεων ανά μέτρηση, η MIXG6\_A (avg=1) και η MIXG6\_B (avg=8) με διαφορά χρόνου.
- Το μίγμα MIXG7 έχει περιεκτικότητα 2,5% (θεωρητικά) σε Cu<sub>2</sub>O, για το οποίο χρησιμοποιήθηκαν 10ml του μίγματος MIXG6 και προστέθηκαν 10ml παραφινέλαιο. Αφέθηκε για 30 λεπτά στους υπερήχους και πάρθηκαν δύο μετρήσεις με διαφορετικό μέσο όρο μετρήσεων ανά μέτρηση, η MIXG7\_A (avg=1) και η MIXG7\_B (avg=8), με διαφορά χρόνου.



Σχήμα 5.32 Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-Cu<sub>2</sub>O στο πεδίο της συχνότητας

Όπως είναι λογικό τα μίγματα MIXG6, MIXG7 παρουσιάζουν ανάλογη διηλεκτρική συμπεριφορά. Η διαφορά τους είναι ότι το μίγμα MIXG6 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς  $k'$  σε όλο το εύρος των συχνοτήτων (2.25 έναντι 2.2), που οφείλεται στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα του μίγματος σε κόκκους  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Για τις διαφορετικές μετρήσεις του μίγματος MIXG7 παρατηρούμε ότι η διαφορά ανάμεσα τους είναι πολύ μικρή και φαίνεται ότι δεν έχουν προλάβει να καθιζάνουν οι κόκκοι, λόγω του μικρού μοριακού βάρους. Σε αντίθεση με το μίγμα MIXG7, στο MIXG6 οι δύο μετρήσεις έχουν μεγαλύτερη διαφορά, έχοντας στη μέτρηση MIXG6\_B απότομη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς  $k'$  μετά τη συχνότητα 1kHz.



**Σχήμα 5.33** Εφαπτομένη απωλειών του μίγματος παραφινέλαιου- $\text{Cu}_2\text{O}$  στο πεδίο της συχνότητας

Για την εφαπτομένη απωλειών έχουμε επίσης όμοια συμπεριφορά για τα 2 μίγματα με χαρακτηριστική απότομη αύξηση της μετά τη συχνότητα 6kHz περίπου. Μέχρι εκείνη την τιμή συχνοτήτων τα μίγματα έχουν όμοια συμπεριφορά με το σκέτο παραφινέλαιο, δηλαδή μείωση της  $\tan\delta$  με την αύξηση της συχνότητας. Οι τιμές της  $\tan\delta$  για τα μίγματα MIXG6, MIXG7 κυμαίνονται περίπου από 0.006 έως 0.05. Οι ανωμαλίες που παρουσιάζονται στις χαμηλές συχνότητες (πολύ απότομες αυξομειώσεις) οφείλονται κυρίως στην παρεμβολή από το ηλεκτρικό δίκτυο.

Σύμφωνα με τις προηγούμενες μετρήσεις, μπορούμε να συμπεράνουμε τα παρακάτω:

- Παρατηρούμε ότι στις υψηλές συχνότητες έχουμε μικρή τάση μείωσης για τη διηλεκτρική σταθερά  $k'$  και ταυτόχρονα αύξηση της εφαπτομένης απωλειών. Πρόκειται μάλλον για έναν διηλεκτρικό μηχανισμό χαλάρωσης, καθώς πέρα από τη μικρή μείωση που παρατηρείται στην  $k'$ , έχουμε αύξηση του συντελεστή απωλειών  $k''$  (φαίνεται από την απότομη αύξηση της  $\tan\delta$ ). Από το εύρος συχνοτήτων των μετρήσεων δε μπορούμε να δούμε τη συχνότητα χαλάρωσης, καθώς δεν έχουμε κορυφή στην τιμή της  $\tan\delta$ . Από ότι φαίνεται η συχνότητα αυτή είναι κοντά στο 1MHz. Αυτό σημαίνει ότι ο τύπος της πόλωσης που μάλλον χάνεται είναι ο ιοντικός.
- Το μόριο του  $\text{Cu}_2\text{O}$  αποτελεί ουσιαστικά ένα δίπολο με ιοντικούς δεσμούς, όπου το ανιόν είναι το άτομο του O και τα κατιόντα τα άτομα του Cu. Επίσης, φαίνεται και από την σχετικά ασθενή πτώση του  $k'$  που έχει να κάνει με το ότι εφόσον το  $\text{Cu}_2\text{O}$  έχει ιοντικούς δεσμούς, ο ιοντικός τύπος πόλωσης είναι ο κύριος και όχι ο διπολικός.
- Το οξείδιο του χαλκού (II), ηλεκτρικά είναι ημιαγωγός και έχει ενεργειακό διάκενο 1.2 eV και σχετική διηλεκτρική σταθερά 18.1. Επομένως, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικής  $k'$  του μίγματος, πράγμα που φαίνεται για κάθε μέτρηση που παίρνουμε. Για τις μικρές συχνότητες ο συντελεστής απωλειών  $k''$  μειώνεται, καθώς το παραφινέλαιο συνεχίζει να παίζει τον βασικό ρόλο στο μίγμα. Βέβαια, λόγω του ότι προσθέτουμε τα νανοσωματίδια οι απώλειες αυξάνονται ελαφρώς. Στις υψηλές συχνότητες ο συντελεστής απωλειών παρουσιάζεται ιδιαίτερα αυξημένος λόγω του μηχανισμού που αναφέραμε.

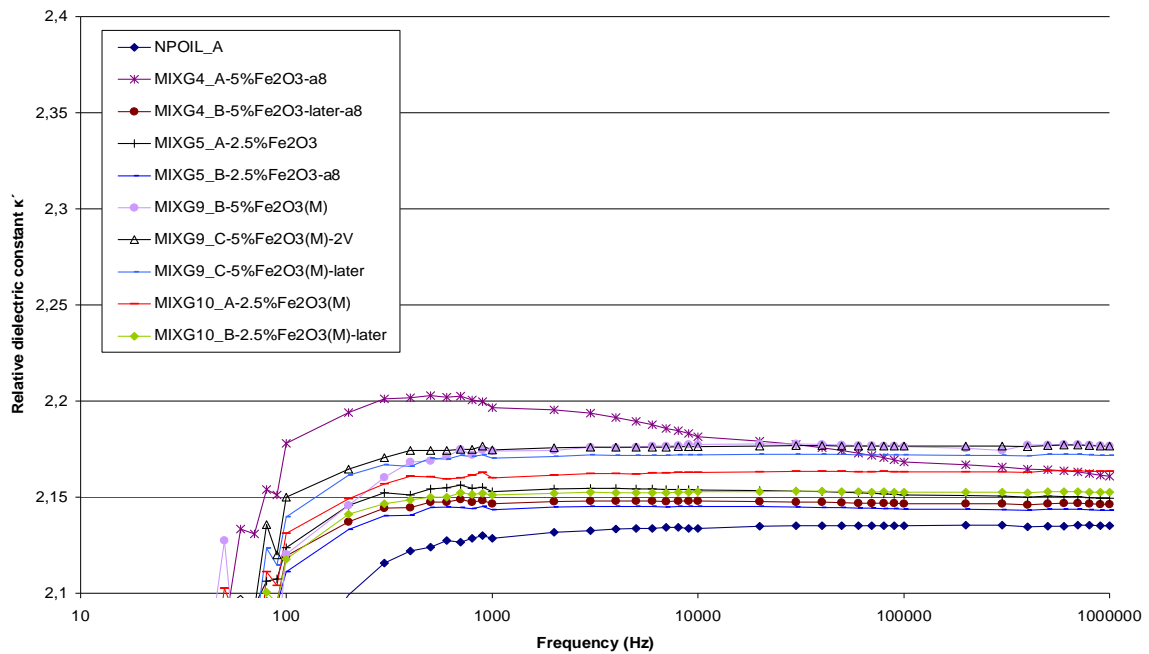
#### 5.2.6.4 Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου – $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικά είδη οξειδίου του σιδήρου (III) , δηλαδή με διαφορετικά μεγέθη κόκκων (θα τα ονομάζουμε bottle και Merck). Τα μίγματα στα οποία πειραματιστήκαμε είναι τα παρακάτω:

- Το μίγμα MIXG4, έχει σύσταση 20ml παραφινέλαιο, 1 gr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (bottle) δηλαδή 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σε περιεκτικότητα (θεωρητικά). Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 60 λεπτά και πάρθηκαν δύο μετρήσεις με διαφορά χρόνου ανά μέτρηση και  $\text{avg}=8$
- Το μίγμα MIXG5 έχει περιεκτικότητα 2.5% (θεωρητικά) σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (bottle), για το οποίο χρησιμοποιήθηκαν 10ml του μίγματος MIXG4 και προστέθηκαν

10ml παραφινέλαιο. Αφέθηκε για 30 λεπτά στους υπερήχους και πάρθηκαν δύο μετρήσεις με διαφορετικό μέσο όρο μετρήσεων ανά μέτρηση, η MIXG5\_A (avg=1) και η MIXG5\_B (avg=8)

- Το μίγμα MIXG9, έχει σύσταση 20ml παραφινέλαιο, 1 gr Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) δηλαδή 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε περιεκτικότητα (θεωρητικά). Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 45 λεπτά και πάρθηκαν τρεις μετρήσεις με διαφορά χρόνου ανά μέτρηση και avg=1
- Το μίγμα MIXG10 έχει περιεκτικότητα 2.5% (θεωρητικά) σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck), για το οποίο χρησιμοποιήθηκαν 10ml του μίγματος MIXG9 και προστέθηκαν 10ml παραφινέλαιο. Αφέθηκε για 30 λεπτά στους υπερήχους και πάρθηκαν δύο μετρήσεις με διαφορά χρόνου.

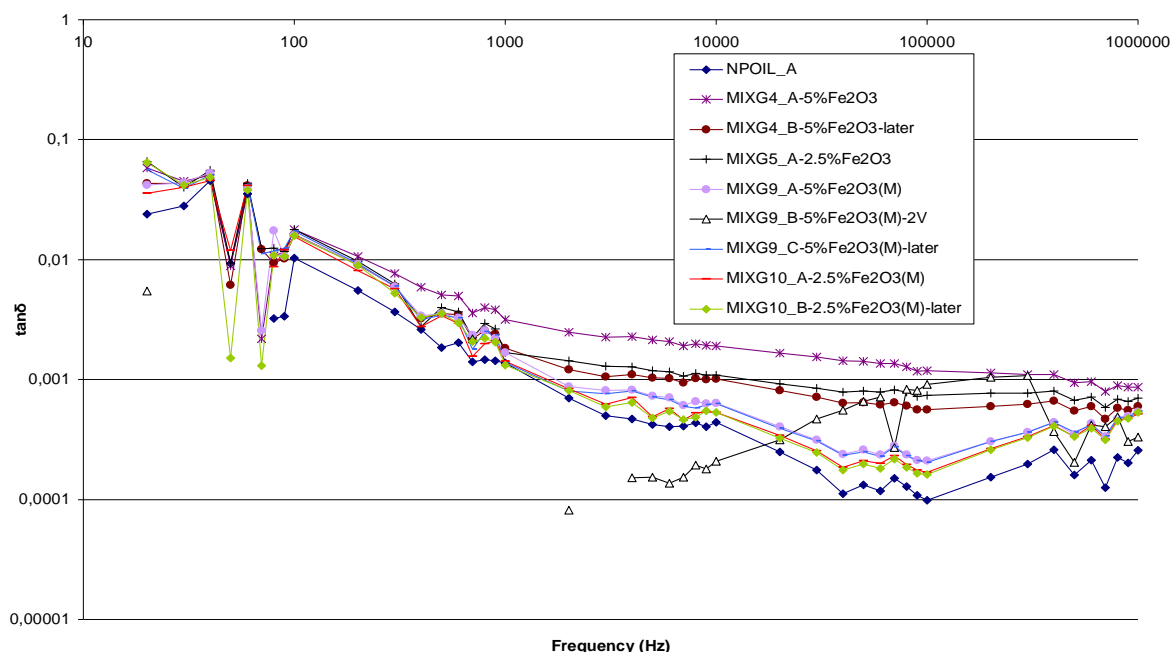


**Σχήμα 5.34** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο πεδίο της συχνότητας

Όπως φαίνεται, η προσθήκη κόκκων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνει τη διηλεκτρική σταθερά. Για τα μίγματα MIXG4 και MIXG5 έχουμε μια διαφορά στην τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς, πράγμα λογικό καθώς το MIXG4 έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση κόκκων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Για τις διαφορετικές μετρήσεις των δειγμάτων MIXG4 και MIXG5 παρατηρούμε μείωση στις B μετρήσεις, λόγω του ότι με την πάροδο του χρόνου οι κόκκοι καθιζάνουν. Οι συγκεκριμένοι μάλιστα κόκκοι καθιζάνουν σχετικά γρήγορα λόγω του μεγάλου μοριακού τους βάρους. Αντίστοιχα, είναι τα αποτελέσματα για τα



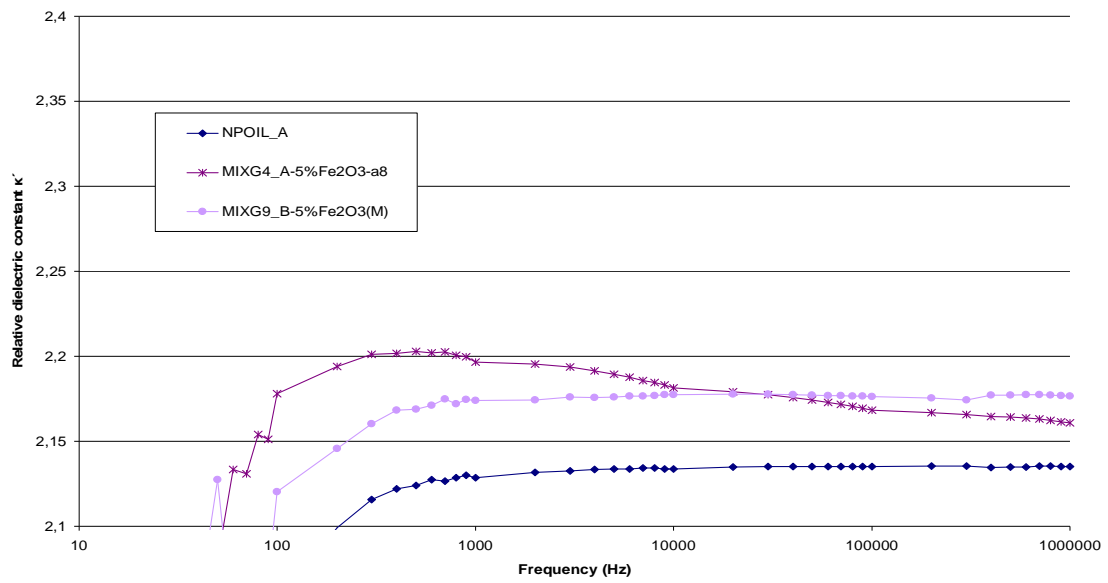
μίγματα MIXG9 και MIXG10, που περιέχουν κόκκους  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Merck), με διαφοροποίηση για τη μέτρηση MIXG9\_C, η οποία παίρνεται στην τάση 2V, 100 φορές μεγαλύτερη δηλαδή σε σχέση με τις υπόλοιπες μετρήσεις.



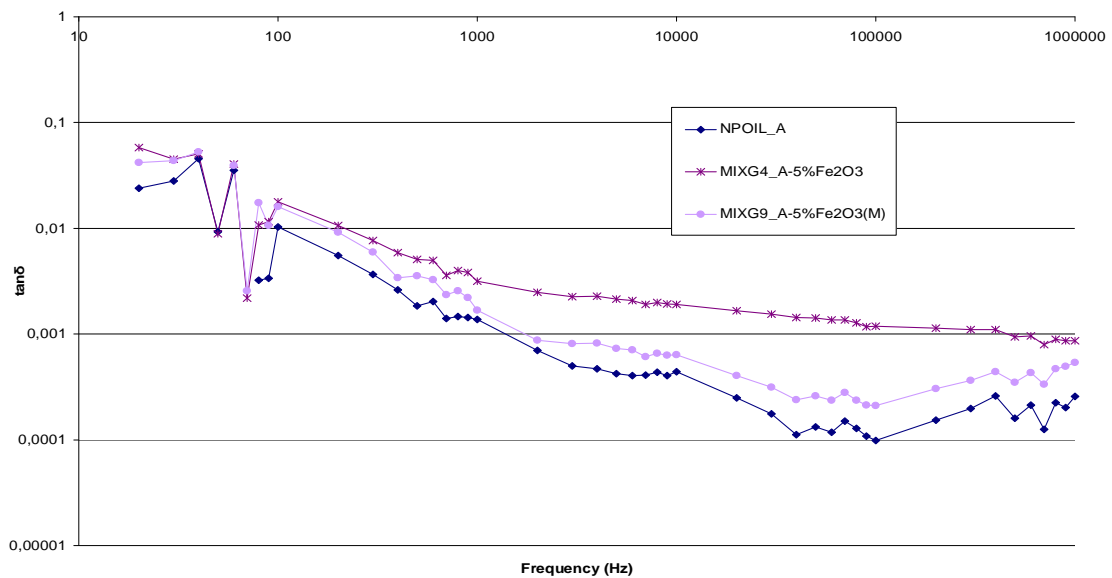
**Σχήμα 5.35** Εφαπτομένη απωλειών του μίγματος παραφινέλαιου- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στο πεδίο της συχνότητας

Για την εφαπτομένη απωλειών, μπορούμε να ομαδοποιήσουμε και πάλι τα αποτελέσματα, ανάλογα με τον τύπο των κόκκων. Έτσι φαίνεται ότι τα μίγματα MIXG4 και MIXG5 έχουν αυξημένες απώλειες σε σχέση με τα μίγματα MIXG9 και MIXG10, οι οποίες κυμαίνονται κοντά στις απώλειες που εμφανίζει το σκέτο παραφινέλαιο. Πιο έντονη η διαφοροποίηση γίνεται στις συχνότητες άνω των 10kHz.

Προκειμένου, να γίνει καλύτερη σύγκριση των μιγμάτων με τους διαφορετικούς κόκκους  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , διαλέγουμε τα μίγματα MIXG4, MIXG9 και παίρνουμε τα παρακάτω διαγράμματα :



(a)



(b)

**Σχήμα 5.36** (a) Σύγκριση της διηλεκτρικής σταθεράς των μιγμάτων MIXG4 και MIXG9 (b) Σύγκριση της εφαπτομένης απωλειών των μιγμάτων MIXG4 και MIXG9

Δεν παρατηρείται κάποιος διηλεκτρικός μηχανισμός χαλάρωσης. Έχουμε απλώς αύξηση των απωλειών και της διηλεκτρικής σταθεράς σε σχέση με το σκέτο λάδι, σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων. Η συνεχής μείωση της διηλεκτρικής

σταθεράς κ' σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων για το δείγμα MIXG4 δεν υποδεικνύει κάποιο μηχανισμό χαλάρωσης καθώς δεν παρατηρείται κάποια αντίστοιχη αυξομείωση στην εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$ .

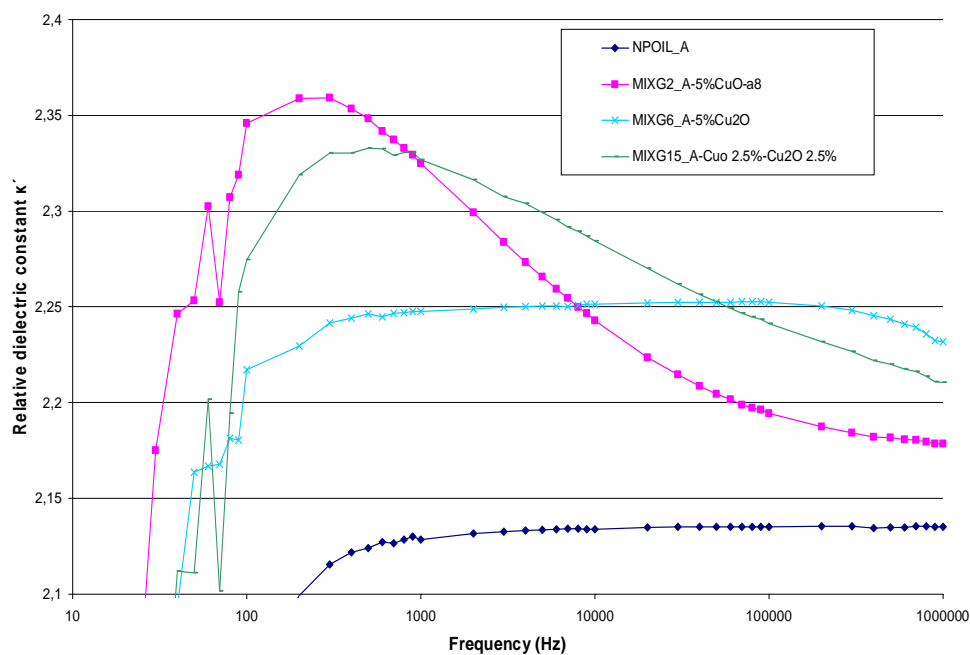
Η διαφορετική συμπεριφορά του μίγματος G4 όσο αναφορά τη διηλεκτρική σταθερά έχει να κάνει με το ότι οι μετρήσεις παίρνονται με  $avg=8$  με αποτέλεσμα πιο χρονοβόρα μέτρηση. Επομένως, οι κόκκοι του  $Fe_2O_3$  προλαβαίνουν και καθιζάνουν με τάση να λάβουν της τιμές της μέτρησης MIXG4\_B. Αν πέραμε μετρήσεις με  $avg=1$  θα είχαμε ως αποτέλεσμα σχεδόν σταθερή διηλεκτρική σταθερά για όλο το φάσμα των συχνοτήτων, αντίστοιχη του MIX\_G9 με λίγο πιο αυξημένη διηλεκτρική σταθερά κ'. Αυτό οφείλεται στον τύπο του οξειδίου  $Fe_2O_3$  που χρησιμοποιούμε.

Σε σχέση με την εφαπτομένη απωλειών όμως, η διαφορετική συμπεριφορά του μίγματος G4 είναι ουσιαστική καθώς παρατηρείται και στις δυο μετρήσεις του. Ουσιαστικά, έχουμε πιο αυξημένες απώλειες και πιο σταθερές στο φάσμα συχνοτήτων, σε σχέση με το δείγμα MIXG9 το οποίο παρουσιάζει απότομη μείωση αντίστοιχη του σκέτου παραφινέλαιου. Οι ανωμαλίες που παρατηρούνται στις τιμές της  $\tan\delta$  για το μίγμα G9, κοντά στο 0.0001 οφείλονται στο ότι είναι στα όρια του μετρητικού συστήματος.

#### **5.2.6.5 Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου – $Cu_2O$ - $CuO$**

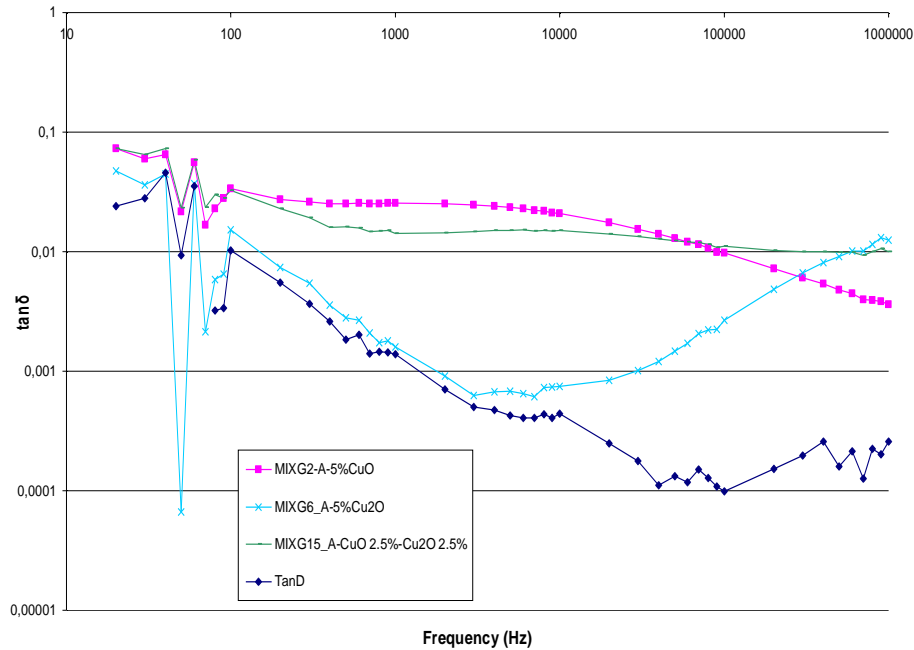
Στη συνέχεια, αναμίξαμε κόκκους των δύο οξειδίων του χαλκού (I & II) σε ίση αναλογία μέσα στο παραφινέλαιο. Τα μίγματα στα οποία πειραματιστήκαμε είναι τα παρακάτω:

- Το μίγμα MIXG15, έχει σύσταση 20ml παραφινέλαιο, 0,5 gr  $CuO$  (bottle) και 0,5 gr  $Cu_2O$  (Riddle), δηλαδή 2.5%  $Cu_2O$  και 2.5%  $CuO$  σε περιεκτικότητα (θεωρητικά). Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 45 λεπτά και πάρθηκαν δύο μετρήσεις με διαφορά χρόνου ανά μέτρηση και  $avg=1$
- Το μίγμα MIXG16 έχει περιεκτικότητα 1.25% (θεωρητικά)  $Cu_2O$  και 1.25%  $CuO$ , για το οποίο χρησιμοποιήθηκαν 10ml του μίγματος MIXG15 και προστέθηκαν 10ml παραφινέλαιο. Αφέθηκε για 30 λεπτά στους υπερήχους και πάρθηκε μια μέτρηση.



**Σχήμα 5.37** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-Cu<sub>2</sub>O- CuO στο πεδίο της συχνότητας

Όπως παρατηρείται, το νέο μίγμα διατηρεί την αυξομείωση της διηλεκτρικής σταθεράς που παρουσίασε το μίγμα MIXG2 με μικρότερη κορυφή και μετατοπισμένο λίγο δεξιά. Το ότι έχει χαμηλότερη κορυφή, οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση Cu<sub>2</sub>O είναι η μισή σε σχέση με το μίγμα MIXG2. Επίσης, η μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της συχνότητας είναι πιο ομαλή σε σχέση με το MIXG2 και σε αυτό συμβάλλει η σταθερή διηλεκτρική σταθερά που παρουσιάζει το MIXG6. Βέβαια, διαπιστώνουμε ότι κοντά στο 1 MHz παρατηρείται η μείωση της k' που είχαμε στο MIXG6, πιο αδύναμα όμως.



**Σχήμα 5.38** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-Cu<sub>2</sub>O-CuO στο πεδίο της συχνότητας

Για την εφαπτομένη απωλειών παρατηρούμε ότι είναι αυξημένη σε σχέση με το σκέτο λάδι, όπως ήταν λογικό. Σε σχέση με τα μίγματα MIXG2 και MIXG6 είναι αρκετά ομαλή σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων, με τιμές στα επίπεδα του μίγματος MIXG2. Υπάρχει βέβαια μια μείωση της τάξης του 0.01 αλλά δεν παρουσιάζει τις έντονες μεταβολές που παρουσιάστηκαν στα μίγματα MIXG2 και MIXG6.

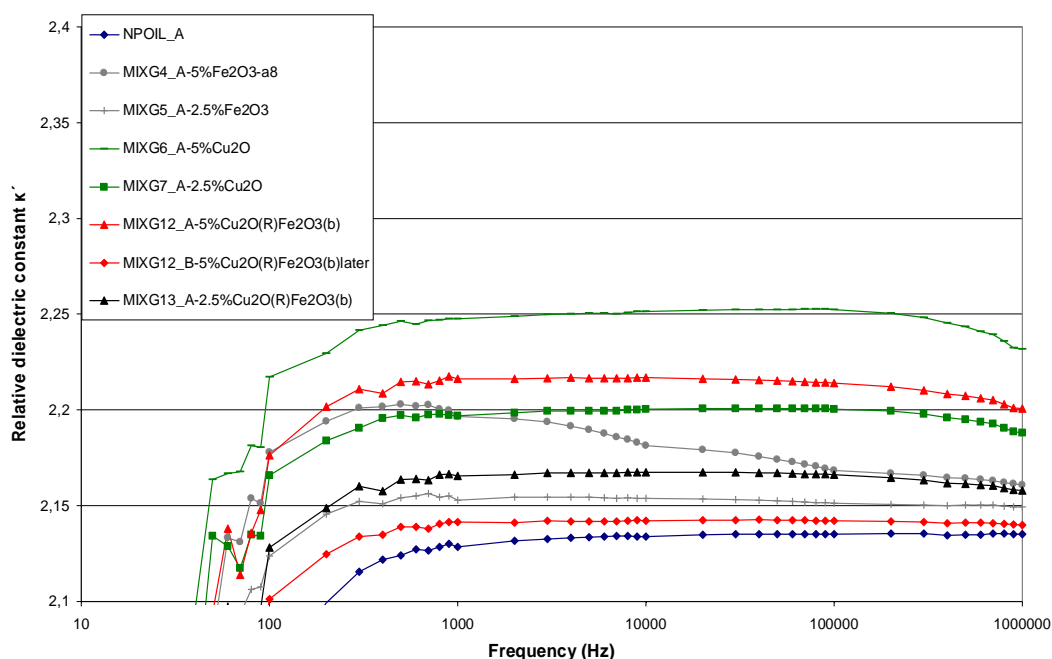
Γενικά μπορούμε να συμπεράνουμε τα παρακάτω:

- Διατηρείται ο μηχανισμός της διεπιφανειακής πόλωσης και χαλάρωσης που εμφανίστηκε στο μίγμα MIXG2, με κορυφή μετατοπισμένη περίπου στη συχνότητα 500 Hz. Επίσης, ο μηχανισμός πόλωσης που εμφανίζεται στο μίγμα MIXG6 για τις υψηλές συχνότητες επικαλύπτεται ουσιαστικά από την παρουσία των κόκκων του CuO (bottle).
- Το αποτέλεσμα παρουσιάζει κάποιο ενδιαφέρον λόγω της σχετικής σταθερότητας της tanδ σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων, αν και είναι γενικά αυξημένες (της τάξης 0.01). Επίσης, η διηλεκτρική σταθερά του μίγματος MIXG15 μειώνεται με σταθερό ρυθμό με την αύξηση της συχνότητας.

### 5.2.6.6 Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου – $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Στη συνέχεια, αναμίξαμε κόκκους του οξειδίου του χαλκού(I) και του οξειδίου του σιδήρου σε ίση αναλογία μέσα στο παραφινέλαιο. Τα μίγματα στα οποία πειραματιστήκαμε είναι τα παρακάτω:

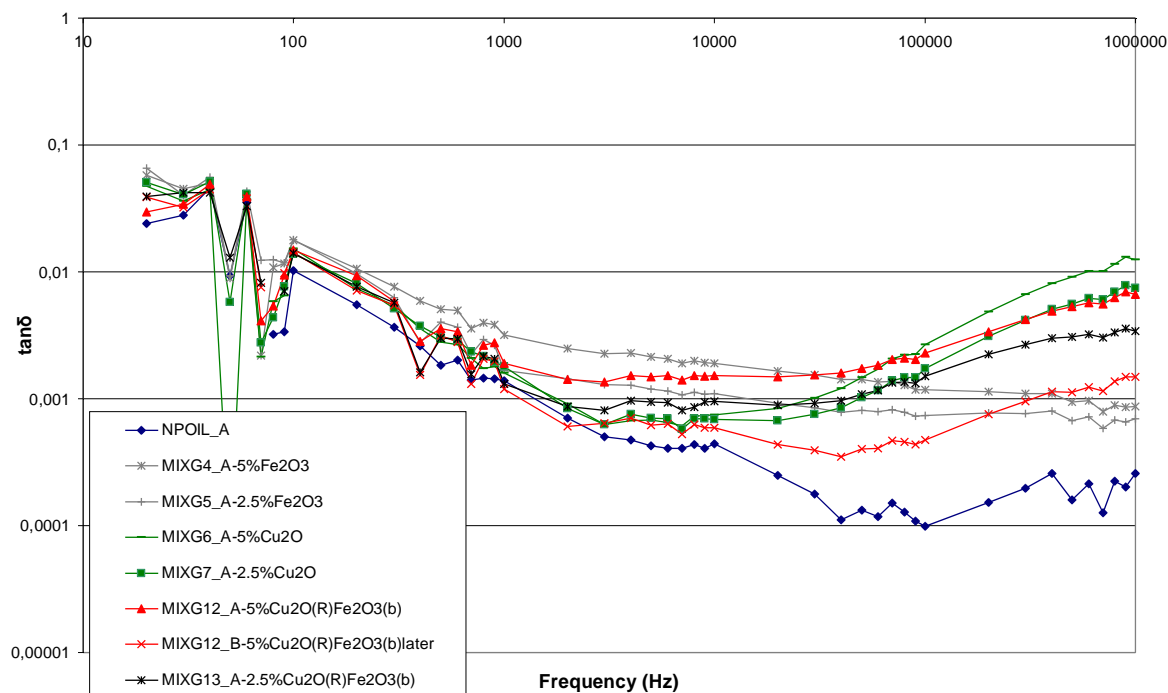
- Το μίγμα MIXG12, έχει σύσταση 20ml παραφινέλαιο, 0,5 gr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (bottle) και 0.5 gr  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Riddle) δηλαδή 2.5%  $\text{Cu}_2\text{O}$  και 2.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σε περιεκτικότητα (θεωρητικά). Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 45 λεπτά και πάρθηκαν δύο μετρήσεις με διαφορά χρόνου ανά μέτρηση και  $\text{avg}=1$
- Το μίγμα MIXG13 έχει περιεκτικότητα 1.25% (θεωρητικά)  $\text{Cu}_2\text{O}$  και 1.25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , για το οποίο χρησιμοποιήθηκαν 10ml του μίγματος MIXG12 και προστέθηκαν 10ml παραφινέλαιο. Αφέθηκε για 30 λεπτά στους υπερήχους και πάρθηκε μία μέτρηση.



**Σχήμα 5.39** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου- $\text{Cu}_2\text{O}$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στο πεδίο της συχνότητας

Όπως φαίνεται, τα μίγματα του  $\text{Cu}_2\text{O}$  και του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά. Για τη σύγκριση με το νέο μίγμα θα βασιστούμε στα μίγματα MIXG5, MIXG7 και MIXG12 καθώς για αυτά οι ποσότητες των αντίστοιχων οξειδίων είναι ίδιες. Ουσιαστικά, φαίνεται σαν να μην υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο

οξειδίων. Έχουμε προσθετική σχεδόν αύξηση της  $k'$  για το νέο μίγμα και διατηρείται η ελαφρή μείωση που παρουσίασε το μίγμα MIXG7 στις υψηλές συχνότητες.



**Σχήμα 5.40** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-Cu<sub>2</sub>O- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο πεδίο της συχνότητας

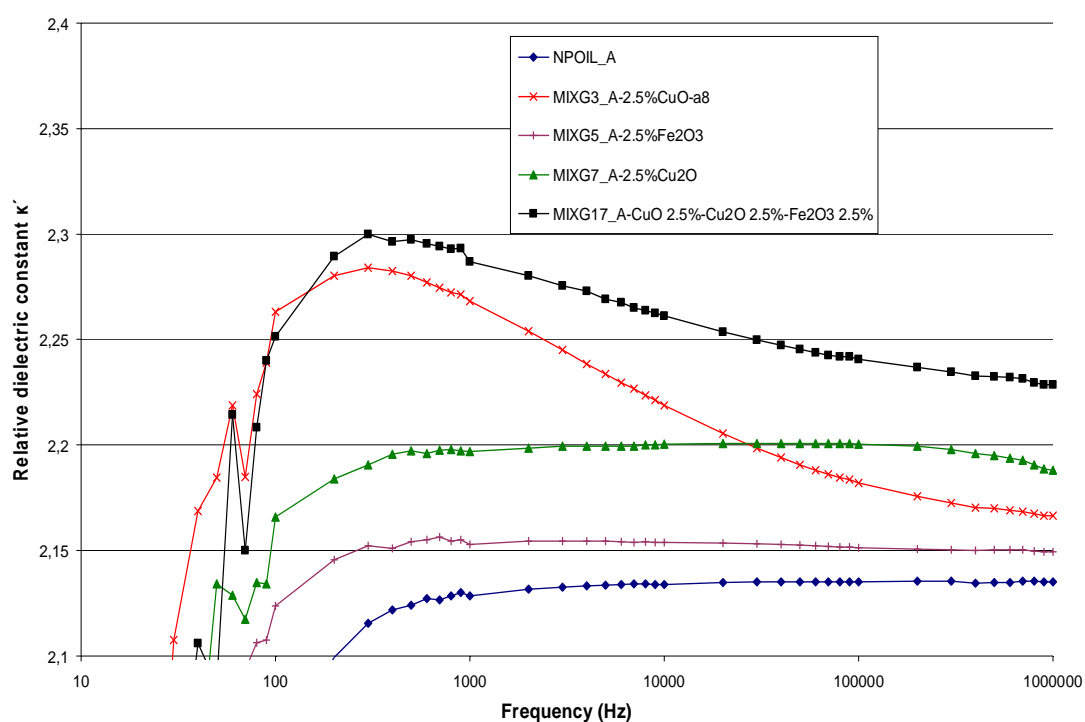
Για την εφαπτομένη απωλειών τα δύο μίγματα MIXG5, MIXG7 παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά, ιδίως μετά τη συχνότητα των 10kHz. Οι απώλειες για το μίγμα του χαλκού αυξάνονται ενώ για το μίγμα του σιδήρου μειώνονται ελαφρά. Το μίγμα MIXG12 παρουσιάζει σχετικά με τα δύο μίγματα αυξημένες απώλειες και ακολουθεί στις υψηλές συχνότητες την αύξηση του MIXG7 με μικρότερη ταχύτητα.

Γενικά, τα συμπεράσματά μας είναι περιορισμένα καθώς η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων φαίνεται να είναι μηδαμινή. Το σίγουρο είναι ότι παρατηρείται και πάλι ο διηλεκτρικός μηχανισμός γύρω περίπου από τη συχνότητα του 1 MHz που οφείλεται στα νανοσωματίδια του Cu<sub>2</sub>O. Επιπλέον, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι έχουμε σταθερή διηλεκτρική σταθερά σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων, αυξημένη στο 2.2 και σχετικά μικρές απώλειες σε σχέση με το μίγμα MIXG15 των δύο χαλκών, που εξετάστηκε παραπάνω.

### 5.2.6.7 Διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων παραφινέλαιου – $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CuO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Στη συνέχεια, αναμίξαμε κόκκους των δύο οξειδίων του χαλκού (I & II) και του οξειδίου του σιδήρου σε ίση αναλογία μέσα στο παραφινέλαιο. Τα μίγματα στα οποία πειραματιστήκαμε είναι τα παρακάτω:

Το μίγμα MIXG17, έχει σύσταση 20ml παραφινέλαιο, 0,5 gr  $\text{CuO}$  (bottle) , 0,5 gr  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Riddle) και 0,5 gr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (bottle) δηλαδή 2.5%  $\text{Cu}_2\text{O}$  , 2.5%  $\text{CuO}$  και 2.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (bottle) σε περιεκτικότητα (θεωρητικά). Το μίγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 45 λεπτά και πάρθηκε μια μέτρηση με  $\text{avg}=1$

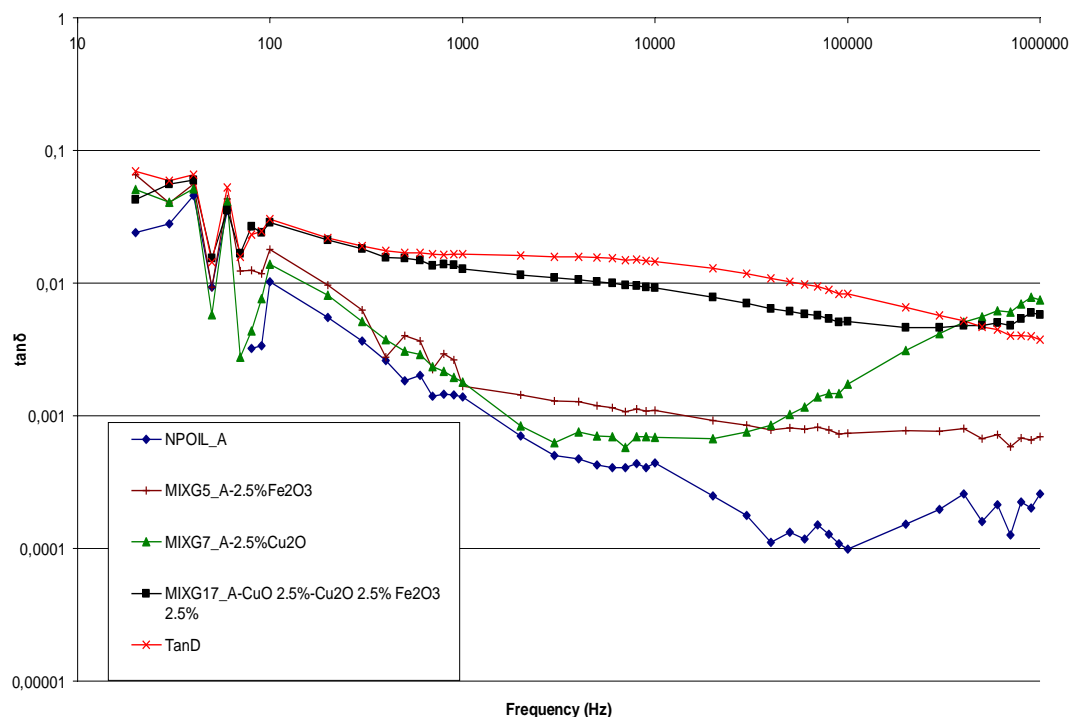


**Σχήμα 5.41** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου- $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CuO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στο πεδίο της συχνότητας

Όπως παρατηρείται, από την ανάμιξη τριών οξειδίων διαφορετικής χημικής σύνθεσης έχουμε απόλυτη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων. Είναι λογικό, καθώς έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωματιδίων στο MIXG17 σε σχέση με τα μίγματα MIXG3, MIXG5 και MIXG7. Βέβαια αυτή η αύξηση δεν είναι προσθετική, αλλιώς θα είχαμε μεγαλύτερες τιμές του  $k'$ . Παρατηρείται η κορυφή που εισάγουν τα νανοσωματίδια  $\text{CuO}$  (bottle) περίπου στα 500 Hz , όπως και στο MIXG15, αλλά είναι λιγότερο απότομη. Η μείωση μετά την



κορυφή γίνεται με σταθερή κλίση, το οποίο δείχνει αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων.



**Σχήμα 5.42** Σχετική διηλεκτρική σταθερά μίγματος παραφινέλαιου-Cu<sub>2</sub>O-CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο πεδίο της συχνότητας

Για την εφαπτομένη απωλειών βλέπουμε ότι είναι στα επίπεδα του μίγματος MIXG3, δηλαδή αρκετά αυξημένες σε σχέση με το σκέτο παραφινέλαιο. Επίσης, μπορούμε να πούμε ότι σε σχέση με τη συχνότητα έχει συμπεριφορά αντίστοιχη του μίγματος MIXG5, δηλαδή ομαλής μείωσης με την αύξηση της συχνότητας. Με βάση τα παραπάνω μάλλον υπάρχει μια αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων CuO και Cu<sub>2</sub>O η οποία παρατηρήθηκε και στο μίγμα MIXG15.

Μπορούμε επομένως να συμπεράνουμε ότι ο διεπιφανειακός μηχανισμός πόλωσης που εμφάνισαν τα νανοσωματίδια CuO (bottle) εμφανίζεται κι εδώ αλλά εξασθενημένος. Πιθανόν να μην έγινε καλά η ανάμειξη και να μετρήθηκαν πολλοί κόκκοι ως συσσωματώματα, με αποτέλεσμα ουσιαστικά μεγαλύτερο μέγεθος κόκκου. Ισχύει ότι η ανάμειξη των τριών οξειδίων ήταν πιο δύσκολη.

Παρατηρείται μια μικρή αύξηση, στα μετρητικά όρια του συστήματος, για την εφαπτομένη απωλειών, η οποία δεν είναι ξεκάθαρη. Στην ίδια περιοχή συχνοτήτων διαφαίνεται μικρή μείωση της k'. Πιθανόν να υπάρχει κάποια περιοχή χαλάρωσης, αντίστοιχη με αυτή που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια του Cu<sub>2</sub>O.

### 5.3 Συμπεράσματα

Με βάση τις μετρήσεις που πάρθηκαν μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποιες βασικές παρατηρήσεις. Καταρχήν για μονωτικά υλικά με απαίτηση Low  $k'$  – Low loss, μπορούμε να πούμε ότι η παρουσία νανοσωματιδιακής ρύπανσης χαλκού και σιδήρου έχει αρνητική επίδραση στις διηλεκτρικές ιδιότητες. Τέτοιες εφαρμογές με την παραπάνω απαίτηση είναι και τα λάδια μετασχηματιστών, στα οποία δώσαμε έμφαση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , που σε σχέση με τα νανοσωματίδια του χαλκού, παρουσιάζει μειωμένες απώλειες (της τάξεως 0,001) ενώ ταυτόχρονα έχει αυξημένη  $k'$ . Θα μπορούσε να ανιχνευθεί η χρήση του μίγματος για εφαρμογές ηλεκτρομονωτικών υλικών με απαίτηση High  $k'$  – Low loss.

Οι προσμίξεις νανοσωματιδίων  $\text{CuO}$  και  $\text{Cu}_2\text{O}$  τύπου Riedel, φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλές τιμές της  $k'$  και χαλάρωση στις υψηλότερες συχνότητες, η οποία υποδεικνύει έναν διαφορετικό μηχανισμό πόλωσης στο εύρος συχνοτήτων. Το γεγονός ότι στις υψηλές συχνότητες (της τάξεως του 1 MHz) τα οξειδία του χαλκού παρουσιάζουν αυξημένες απώλειες, ιδιαίτερα του  $\text{Cu}_2\text{O}$ , είναι σημαντικό στην περίπτωση υπερτάσης που έχει τη μορφή κρουστικής (ή spike), όπως κατά τη διάρκεια αστραπής ή χειρισμού διακόπτη. Στην περίπτωση αυτή αυξάνεται η πιθανότητα διάσπασης του μονωτικού ελαίου, ακόμη κι αν έχει μεγάλη διηλεκτρική αντοχή.

Επίσης, αξία έχει και η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων  $\text{CuO}$  (bottle) όπου φαίνεται ότι για μικρότερο μέγεθος κόκκου εμφανίζεται πιο έντονη διεπιφανειακή πόλωση. Αυτή οδηγεί σε έντονη αύξηση της  $k'$  και σε αυξημένες απώλειες. Επομένως, ρόλο στη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων λόγω νανοσωματιδιακής ρύπανσης παίζει και το μέγεθος του κόκκου των σωματιδίων. Όσο πιο μικρό το μέγεθος του κόκκου τόσο πιο ενεργή γίνεται η επιφάνειά του. Στην επιφάνεια προσροφώνται μόρια υγρασίας και λοιπών αερίων ρύπων για την ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας. Οι απορροφήσεις υγρασίας στην επιφάνεια εντείνουν την διεπιφανειακή πόλωση. Συγκεκριμένα, το οξείδιο αυτό παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά με το οξείδιο του υδροσκοπικού αλουμινίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , με βάση πρόσφατη δημοσίευση του εργαστηρίου [5]. Επομένως, ίσως ο βασικός λόγος διαφοροποίησης των μιγμάτων με  $\text{CuO}$  (bottle) και με  $\text{CuO}$  (Riedel) δεν είναι το μέγεθος του κόκκου

και η επίδραση της απορροφημένης υγρασίας στο CuO (bottle) που εισάγουν εντονότερα φαινόμενα πόλωσης από ότι σε άλλα οξειδία.

## **Σχετικές δημοσιεύσεις**

Mergos J.A., Athanassopoulou M.D., Argyropoulos T.G., Dervos C.T., Dielectric Properties of Nanopowder Dispersions in Paraffin Oil, IEEE Transactions in Dielectrics and Electrical Insulation, 19 (5) , art. no. 6311493 , pp. 1502-1507, 2012.

Mergos J.A., Athanassopoulou M.D., Argyropoulos T.G., Dervos C.T., Dielectric properties of nanopowder emulsions in paraffin oil, Proceedings – IEEE International Conference on Dielectric Liquids, art. no. 6015449, 2011.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. C.T. Dervos, C.D. Paraskevas, P. Skafidas and P. Vassiliou, Dielectric characterization of power transformer oils as a diagnostic life prediction method IEEE-EI Mag., Vol. 21, No.1, pp.11-19, (2005).
2. C. T. Dervos, P. Vassiliou, P. Skafidas and Ch. Paraskevas, Service life estimation of transformer oil, in Proc. Intern. Conf. on Protection and Restoration of the Environment VI, Skiathos, July 1-5, 2002, pp. 1239-1246.
3. C. T. Dervos, P. Vassiliou and Ch. Paraskevas, Temperature Dependent Dielectric Spectroscopy in Frequency Domain of High-Voltage Transformer Oils Compared to Physicochemical Results
4. C. T. Dervos, C. D. Paraskevas, P. D. Skafidas and N. Stefanou Dielectric Spectroscopy And Gas Chromatography Methods Applied on High-Voltage Transformer Oils
5. John A. Mergos, C. T. Dervos, Maria D. Athanassopoulou and Theodore G. Argyropoulos, Dielectric Properties of Nanopowder Emulsions in Paraffin Oil
6. Κ.Θ. Δέρβος, Μονωτικά υψηλών τάσεων, Αθήνα 2007
7. J. George Hwang, Markus Zahn, Francis M. O'Sullivan, Leif A. A. Pettersson, Olof Hjortstam, and Rongsheng Liu, Electron Scavenging by Conductive Nanoparticles in Oil Insulated Power Transformers
8. T J Lewis, Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level
9. Χ. Μαινεμενλής, Μόνωση ηλεκτρικών δικτύων υψηλής τάσης, Πάτρα 2004
10. E. Kuffel, W.S. Zaengl, J. Kuffel, Υψηλές τάσεις , Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
11. William H. Bartley P.E. , Analysis of Transformer Failures, 36th Annual Conference of International Association of Engineering Insurers – Stockholm, 2003
12. Fritz Pinnekamp, The circuit breaker : A showcase of industrial product development, ABB Review, 2007
13. T. Putjuso, P. Manyum, R. Yimnirun, T. Yamwong, P. Thongbai, and S. Maensiri, Giant dielectric behavior of solution-growth CuO ceramics subjected to dc bias voltage and uniaxial compressive stress, Solid State Sci., Vol. 13, pp. 158-162, 2011.

14. M. Veith, S. Ren, M. Wittmar, and H. Bolz, Giant dielectric constant response of the composites in ternary system CuO–TiO<sub>2</sub>–CaO, *J. Solid State Chem.*, Vol. 182, pp. 2930–2936, 2009.
15. Lijun Yang, Ruijin Liao, Sun Caixin and Mengzhao Zhu, Influence of Vegetable Oil on the Thermal Aging of Transformer Paper and its Mechanism
16. Daisuke Saruhashi, Satoshi Arazoe, Satoru Yanabu, Shigemitsu Okabe, Ichiro Kiyama, Thermal Degradation Characteristics of Insulating Paper and Oils, *IEEE International Conference on Dielectric Liquids* , 2011
17. Χ. Παρασκευάς, Η διηλεκτρική φασματοσκοπία, ως μέθοδος πρόβλεψης της γήρανσης μονωτικών ελαίων μετασχηματιστή, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2005
18. ΕΛΒΗΜ (Schneider Electric), Τεχνικό τετράδιο: Μετασχηματιστές Χυτορυτίνης
19. Schneider Electric, Τεχνικό τετράδιο: Μετασχηματιστές Λαδιού ΕΛΒΗΜ. Χρήση και συντήρηση
20. Endah Yuliasuti, Analysis of dielectric properties. Comparison between mineral oil and synthetic ester oil, Diploma thesis , Holland 2010
21. Ιωάννης Α. Μέργος, Διηλεκτρικά υλικά και Περιβάλλον, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2007
22. <http://www.wikipedia.org/>



## **ΜΕΡΟΣ Β**

**Αξιολόγηση ημιαγωγικών υμενίων Σεληνιούχου Καδμίου σε  
υπόστρωμα νικελίου για Φωτοβολταϊκές εφαρμογές.**





## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τεχνολογία λεπτών υμενίων (thin films) είναι η βάση πολλών σημαντικών επιτευγμάτων στον τομέα της ηλεκτρονικής στερεάς κατάστασης. Μια πολύ σημαντική και σχετικά απλή χημική μέθοδος κατασκευής λεπτών υμενίων είναι και η ηλεκτρολυτική εναπόθεση με την οποία μπορούν να παραχθούν ημιαγώγιμα υμένια καλής ποιότητας.

Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση είναι στην ουσία μια διαδικασία που χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα για το διαχωρισμό των επιθυμητών ιόντων από ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με στόχο την επικάλυψή τους στην επιφάνεια ενός αγωγικού υποστρώματος. Τα ιόντα αυτά σχηματίζουν ένα λεπτό film στην επιφάνεια του υποστρώματος προσδίδοντας της κάποιες ιδιότητες ανάλογα με τη φύση τους όπως είναι η αντίσταση στη φθορά, η προστασία από την διάβρωση, ενώ είναι δυνατό να προσδώσει ακόμα και φωτοβολταϊκές ιδιότητες.

Σκοπός του δεύτερου μέρους αυτής της διατριβής είναι η δημιουργία λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και σε περιβάλλον αζώτου και η μελέτη των ηλεκτρικών και μορφολογικών ιδιοτήτων των εναποτιθέμενων υμενίων.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν εισάγονται οι έννοιες της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της υπεραγωγιμότητας. Περιγράφονται γενικά στοιχεία για τους ημιαγωγούς και τις διεπιφάνειες. Αναλύεται η δίοδος Schottky και η επαφή μετάλλου-ημιαγωγού καθώς και το ηλιακό στοιχείο με δίοδο Schottky, το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και το ισοδύναμό του κύκλωμα. Παρουσιάζεται αναλυτικά η διάταξη για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση καθώς και τα υλικά για την παρασκευή του διαλύματος, ενώ περιγράφεται η διαδικασία επεξεργασίας των δοκιμίων έτσι ώστε το υπόστρωμα να είναι κατάλληλα διαμορφωμένο για να υποστεί ηλεκτροαπόθεση.

Στο πειραματικό τμήμα, αρχικά περιγράφεται λεπτομερώς η παραγωγή των υμενίων CdSe σε υπόστρωμα νικελίου σε διάφορες θερμοκρασίες (55°C - 85°C) για 20 - 30 λεπτά. Αφού έχει επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία τα δοκίμια που τοποθετούνται στο διάλυμα περιστρέφονται με 500 σαλ σε τάση 1000 mV. Το φιλμ σχηματίζεται εύκολα και είναι ορατό με γυμνό μάτι. Μετά το πέρας της παρασκευής των δοκιμίων χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες μέθοδοι για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και τον χαρακτηρισμό των υλικών. Τα παραγόμενα υμένια CdSe

χαρακτηρίζονται με περίθλαση ακτίνων X (XRD) για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Η μορφολογία της επιφάνειας παρατηρείται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ενώ ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός γίνεται με την παρακολούθηση των χαρακτηριστικών ρεύματος- τάσης της ανορθωτικής επαφής μετάλλου - ημιαγωγού. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν για όλες τις ομάδες δοκιμίων έτσι ώστε να είναι δυνατή η παρατήρηση της επιρροής διαφόρων κατασκευαστικών παραμέτρων.

Οι παράγοντες που διαφοροποιούνται είναι: η θερμοκρασία διαλύματος, η επιφάνεια του υποστρώματος (οξείδωση νικελίου), η παρουσία αζώτου κατά την ηλεκτρόλυση, η θερμική επεξεργασία των παραχθέντων δοκιμίων παρουσία αζώτου. Η κάθε κατεργασία μελετάται πως επηρεάζει την κρυστάλλωση του παραγόμενου υμενίου CdSe, τις ανορθωτικές του ιδιότητες καθώς και την μορφολογία της επιφάνειας. Τέλος συνιστάται η μέθοδος σύμφωνα με την οποία παρατηρήθηκαν τα πιο ενδεδειγμένα αποτελέσματα έτσι ώστε ο παραγόμενος ημιαγωγός να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοβολταϊκή μετατροπή.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ημιαγωγοί

## 1.1 Εισαγωγή

Ως ημιαγωγός ορίζεται το στερεό το οποίο εμφανίζει ομοιοπολικούς ή χημικούς δεσμούς και παρουσιάζει αγωγιμότητα ελευθέρων φορέων μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή. Απλούστερα, μπορούμε να πούμε πως ημιαγωγός, είναι κάθε υλικό που επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου από μέσα του με κάποιες προϋποθέσεις, όπως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση του φωτός. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες ημιαγωγών: οι αμιγείς ημιαγωγοί και οι ημιαγωγοί προσμίξεων. Οι αμιγείς ημιαγωγοί αποτελούνται από καθαρά μονοκρυσταλλικά υλικά, ενώ οι ημιαγωγοί προσμίξεων εμπεριέχουν ελεγχόμενα ποσοστά και είδη προσμίξεων που καλούνται προσμίξεις ή νοθεύσεις. Ανάλογα με το στοιχείο των προσμίξεων, οι ημιαγωγοί μπορεί να είναι τύπου-n ή τύπου-p. Η πλειονότητα των εμπορικών ημιαγωγών, που χαρακτηρίζεται από τις τεχνολογικές τους δυνατότητες, εμπίπτει στην κατηγορία των νοθευμένων ημιαγωγών [1].

Ενώσεις ημιαγωγών αποτελούν οι ενώσεις της ομάδας III-V του περιοδικού πίνακα. Είναι, δηλαδή, δυαδικές ενώσεις που σχηματίζονται από στοιχεία της τρίτης και πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (GaN, AlN, InN, GaP, AlP, InP, GaAs, AlAs, InAs, GaSb, AlSb, InSb και τα κράματά τους). Η κρυσταλλική τους δομή είναι ίδια με του αδάμαντα, με μόνη διαφορά ότι η βάση τώρα αποτελείται από δύο άτομα και οι δεσμοί είναι κυρίως ομοιοπολικοί με ασθενή ιοντική συνιστώσα. Άλλες δυαδικές ημιαγωγίμες ενώσεις είναι ενώσεις των ομάδων II-VI (CdS, ZnS, HgS, ZnSe, ZnO, CdSe, CdTe, PbTe και τα κράματα τους). Οι ενώσεις της ομάδας IV-VI είναι ιοντικές μη στοιχειομετρικές και ο δεσμός είναι κυρίως ιοντικός.

																		Αμέταλλα		helium 2 He 4.0026														
H 1.0079																		boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180											
lithium 3 Li 6.941		beryllium 4 Be 9.0122																aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948											
sodium 11 Na 22.990		magnesium 12 Mg 24.305																gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80											
potassium 19 K 39.098		calcium 20 Ca 40.078		scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29														
rubidium 37 Rb 85.468		strontium 38 Sr 87.62		yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]														
cesium 55 Cs 132.91		barium 56 Ba 137.33		lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04	lutetium 71 Lu 174.97	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	tungsten 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]	
francium 87 Fr [223]		radium 88 Ra [226]		actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [260]	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [265]	meitnerium 109 Mt [268]	unnilennium 110 Uun [271]	ununilium 111 Uuu [272]	ununbium 112 Uub [273]	ununquadium 114 Uuq [289]	ununseptium 115 Uus [291]	ununoctium 116 Uuo [293]	ununnonium 117 Uun [294]	ununoctium 118 Uuo [294]	unbinilium 119 Ubu [295]	unbihassium 120 Ubu [296]

\* Lanthanide series

\*\* Actinide series

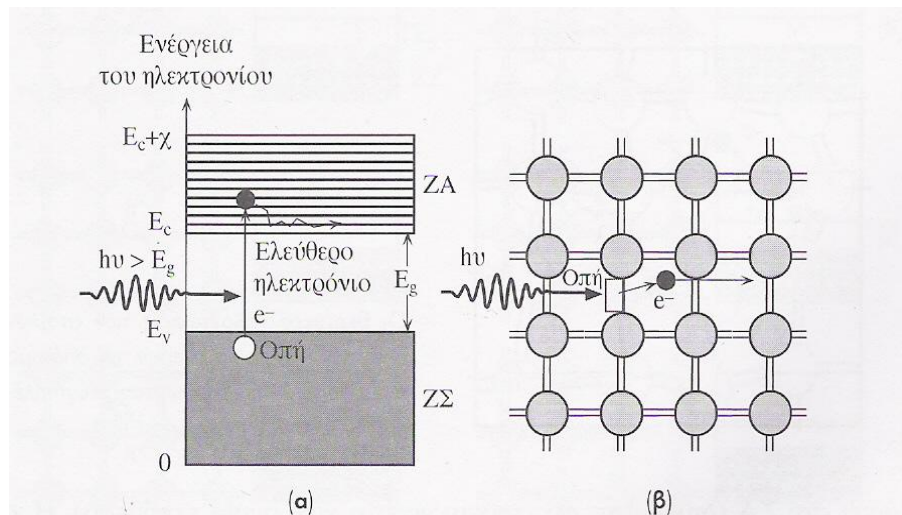
lanthanum 57 La	cerium 58 Ce	praseodymium 59 Pr	neodymium 60 Nd	promethium 61 Pm	samarium 62 Sm	europium 63 Eu	gadolinium 64 Gd	terbium 65 Tb	dysprosium 66 Dy	holmium 67 Ho	erbium 68 Er	thulium 69 Tm	ytterbium 70 Yb
actinium 89 Ac	thorium 90 Th	protactinium 91 Pa	uranium 92 U	neptunium 93 Np	plutonium 94 Pu	americium 95 Am	curium 96 Cm	berkelium 97 Bk	californium 98 Cf	einsteinium 99 Es	fermium 100 Fm	mendelevium 101 Md	nobelium 102 No

Σχήμα 1.1 Περιοδικός Πίνακας

## 1.2 Ηλεκτρόνια και Οπές στους ημιαγωγούς

Στο κρυσταλλικό πυρίτιο οι μόνες κενές ηλεκτρονιακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας. Ένα ηλεκτρόνιο που εισάγεται στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί μέσα στον κρύσταλλο και να αντιδράσει σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, αφού υπάρχουν πολλά κενά γειτονικά ενεργειακά επίπεδα. Ένα ηλεκτρόνιο, λοιπόν, το οποίο βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας μπορεί να αυξήσει την δυναμική του ενέργεια και να μεταβεί σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα, αφού αυτά δεν είναι κατειλημένα.

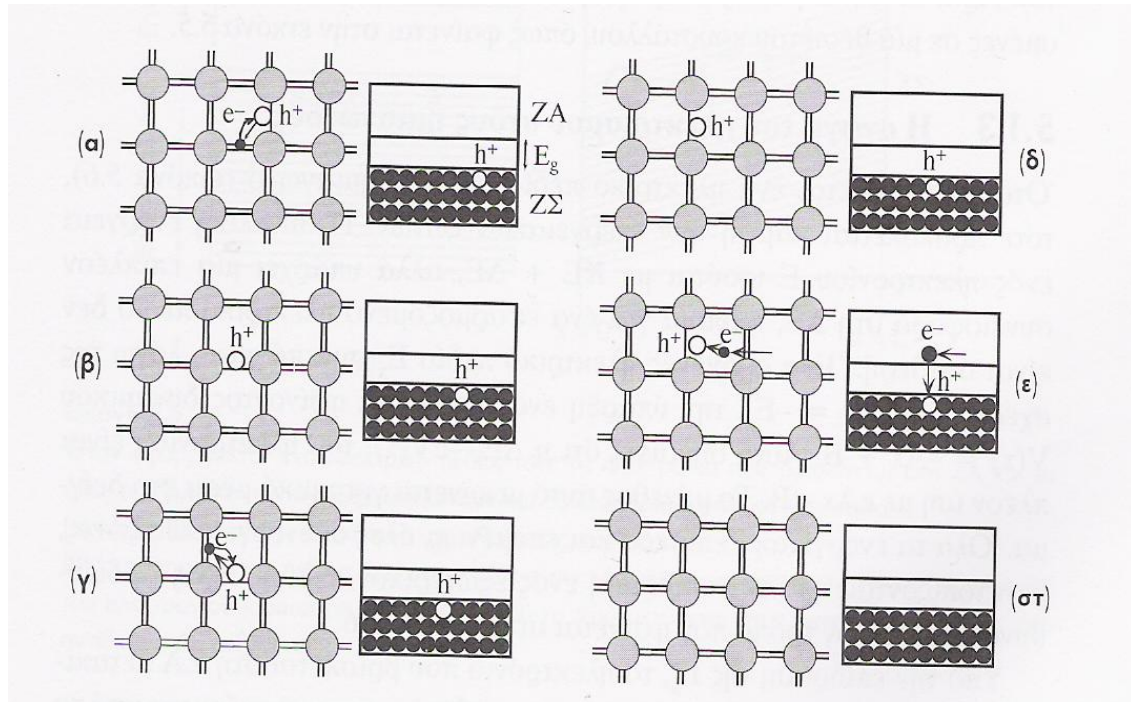
Αφού οι μόνες κενές ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται αρχικά στη ζώνη σθένους και η μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας προϋποθέτει την προσφορά μιας ελάχιστης ενέργειας  $E_g$ . Το σχήμα 1.2 δείχνει το αποτέλεσμα της πρόσκρουσης ενός φωτονίου με ενέργεια  $h\nu > E_g$  με ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους. Όπως ήταν αναμενόμενο, το ηλεκτρόνιο απορροφά το προσπίπτον φωτόνιο, αποκτώντας έτσι ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού διακένου  $E_g$  και φτάνει στη ζώνη αγωγιμότητας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται μέσα στο κρύσταλλο ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια οπή, η οποία αντιστοιχεί στο ηλεκτρόνιο που έφυγε από τη ζώνη σθένους.



**Σχήμα 1.2 (α)** Αν ένα φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από  $E_g$  τότε μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας **(β)** Όταν ένα φωτόνιο σπάει ένα δεσμό Si-Si, τότε, στην περιοχή του δεσμού Si-Si, δημιουργείται ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια οπή.

Στο προηγούμενο παράδειγμα, για να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, χρειάστηκε ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη αυτής του ενεργειακού διακένου, δηλαδή  $h\nu > E_g$ . Το αποσπώμενο ηλεκτρόνιο μπορεί, πλέον, να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο, και υπό την επίδραση πεδίου, να συνεισφέρει στη μεταφορά του ηλεκτρισμού. Η περιοχή που παραμένει γύρω από την οπή στη ζώνη σθένους είναι θετικά φορτισμένη λόγω της απουσίας του ηλεκτρονίου. Να σημειωθεί ότι, παρόμοιο αποτέλεσμα μπορεί να επιτευχθεί και απουσία ακτινοβολίας και η δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής να είναι αποτέλεσμα *θερμικής διέγερσης*, φαινόμενο για το οποίο δεν θα επεκταθούμε. Η οπή, συμβολισμένη ως  $h^+$ , μπορεί επίσης να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο και μάλιστα προς την αντίθετη κατεύθυνση ενός ηλεκτρονίου. Αυτό συμβαίνει επειδή ένα ηλεκτρόνιο ενός γειτονικού δεσμού μπορεί να μεταβεί, δια του φαινομένου της σήραγγας, στην περιοχή της οπής καλύπτοντας έτσι την ηλεκτρονιακή κατάσταση, δημιουργώντας όμως μια νέα οπή στη θέση από την οποία προήλθε. Υπό την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου η οπή μετακινείται προς την κατεύθυνση του πεδίου και συνεισφέρει στην μεταφορά ηλεκτρισμού. Συμπερασματικά, μια οπή είναι στην ουσία μια κενή ηλεκτρονιακή κατάσταση στη ζώνη σθένους, η οποία συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένο 'σωματίδιο' αρνητική 'ενεργό μάζα' που αντιδρά ελεύθερα στα εφαρμοσμένα ηλεκτρικά πεδία.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας συναντά κατά την κίνηση του μια οπή της ζώνης σθένους, τότε το ηλεκτρόνιο στην ουσία έχει συναντήσει μια κενή κατάσταση με μικρότερη ενέργεια την οποία και καταλαμβάνει. Το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους προκειμένου να βρεθεί στη θεμελιώδη κατάσταση και καταλαμβάνει την οπή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση φορέων. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από τη δημιουργία μιας οπής μέχρι την επανασύνδεση της ονομάζεται 'χρόνος ζωής' [2].



**Σχήμα 1.3** Απεικονιστική αναπαράσταση μιας οπής μέσα στη ζώνη σθένους. Η οπή περιφέρεται μέσα στον κρύσταλλο χάρη στη διέλευση μέσω του φαινομένου σήραγγας των ηλεκτρονίων των γειτονικών δεσμών

### 1.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αποτελεί βασικό στοιχείο των ημιαγωγών. Εμπεριέχει την κίνηση των φορτίων σε ένα υλικό υπό την επίδραση ενός εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου και ουσιαστικά εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο υλικό και αποτελεί το αντίστροφο μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης, που εκφράζει την ιδιότητα ενός σώματος να εμποδίζει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και να μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα.

Δύο είναι οι παράγοντες οι οποίοι συμβάλλουν στην διαμόρφωση της κινητικότητας: α) η κινητικότητα ( $\mu$ ) των φορέων και β) η πυκνότητα του φορτίου. Γνωρίζοντας ότι οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών σε έναν κρύσταλλο είναι  $n$  και  $p$  αντίστοιχα, τότε η συνολική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ) του κρυστάλλου δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = e \cdot p \cdot \mu_h + e \cdot n \cdot \mu_e \quad (1.1)$$

Παρόλο που οι κινητικότητες ολίσθησης των φορέων στους ημιαγωγούς είναι συνήθως μεγαλύτερες από τις κινητικότητες ολίσθησης των ηλεκτρονίων στα μέταλλα, οι ημιαγωγοί έχουν πολύ μικρότερη αγωγιμότητα επειδή έχουν κατά τάξεις μεγέθους μικρότερη τιμή συγκέντρωση ελευθέρων φορέων.

#### 1.4 Συνάρτηση κατανομής Fermi - Dirac

Οι αριθμοί των ηλεκτρικών φορέων που βρίσκονται μέσα στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους μπορούν να εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι ο αριθμός και το είδος των προσμίξεων ή η θερμοκρασία του κρυστάλλου. Όμως πριν εξετασθούν οι παράγοντες αυτοί υπάρχουν ορισμένα γενικά σημεία τα οποία θα τονισθούν. Συνήθως οι φορείς βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις, της τάξης των  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ , και συνεπώς θα πρέπει να αναζητηθούν στατιστικές μέθοδοι.

Για σωματίδια τα οποία έχουν ιδιοπεριστροφή  $\frac{1}{2}$ , όπως θεωρούνται και τα ηλεκτρόνια, η συνάρτηση κατανομής  $F(E)$  δίνει την πιθανότητα ώστε η στάθμη ενέργειας  $E$  να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και δίνεται από την σχέση:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (1.2)$$

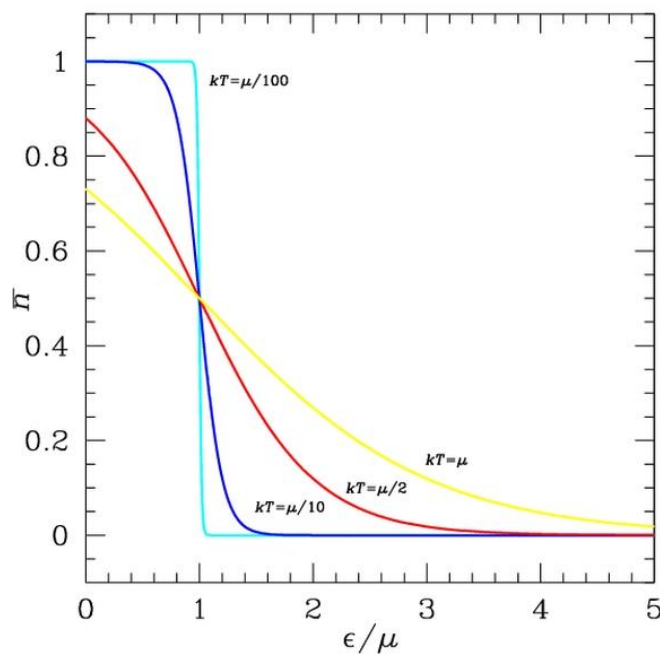
$k$ : σταθερά Boltzmann

$T$ : απόλυτη θερμοκρασία

Η παραπάνω σχέση συνήθως αναφέρεται ως «συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac». Η παράμετρος  $E_F$  ονομάζεται στάθμη Fermi και αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη της οποίας η πιθανότητα να καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο είναι  $\frac{1}{2}$  (υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει μια κβαντική στάθμη σε αυτήν την τιμή ενέργειας για να καταληφθεί από ένα ηλεκτρόνιο). Αν μια τέτοια στάθμη δεν υπάρχει ο ορισμός παραμένει σε ισχύ καθορίζοντας μια υποθετική στάθμη Fermi και η

συνάρτηση  $F(E)$  εξακολουθεί να ισχύει για την κατανομή των ενεργειακών σταθμών. Όταν  $E-E_F \gg kT$  ισχύει η προσέγγιση Boltzmann στην συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac, δηλαδή:

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E-E_F}{kT}\right]} \quad (1.3)$$



**Σχήμα 1.4** Η γραφική παράσταση για τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac. Όπου  $\mu$  είναι το χημικό δυναμικό που πολλές φορές χρησιμοποιείται έναντι της ενέργειας Fermi ως προσέγγιση για τις χαμηλές θερμοκρασίες.

Για δεδομένη  $E_F$ , η  $F(E)$  περιγράφει την κατανομή των ηλεκτρονίων μέσα στις διάφορες στάθμες μιας ζώνης, αλλά η τιμή της  $E_F$  προκαθορίζεται από τον αριθμό και το είδος των προσμίξεων που περιλαμβάνει ο ημιαγωγός καθώς και από την θερμοκρασία. Έτσι στην θερμοκρασία του απολύτου μηδενός η ενεργειακή στάθμη Fermi εμφανίζει, σύμφωνα με την σχέση 1.2, πιθανότητα κατάληψης από ηλεκτρόνιο ίση με  $1/2$ . Η πιθανότητα αυτή γίνεται ίση με την μονάδα για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτή, δηλαδή  $E < E_F$ , και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της, δηλαδή  $E > E_F$ .

Στη ζώνη σθένους μπορεί να υπάρξουν και μερικές κενές, μη κατειλημμένες, ενεργειακές καταστάσεις. Η φυσική έννοια αυτών θα ισοδυναμεί με θραυσμένους ομοιοπολικούς δεσμούς. Για τον προσδιορισμό τους, θα πρέπει να καθοριστεί η πιθανότητα να δημιουργηθούν οι κενές ενεργειακές καταστάσεις στη ζώνη σθένους (ενεργειακές καταστάσεις που δεν καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια). Αφού το  $F(E)$



περιγράφει την πιθανότητα για κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις, το  $1-F(E)$  θα περιγράφει την πιθανότητα για τις μη-κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις (δηλαδή τις οπές της ζώνης σθένους) και προκύπτει :

$$1 - F(E) = \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right) \quad (1.4)$$

## 1.5 Αμιγείς Ημιαγωγοί

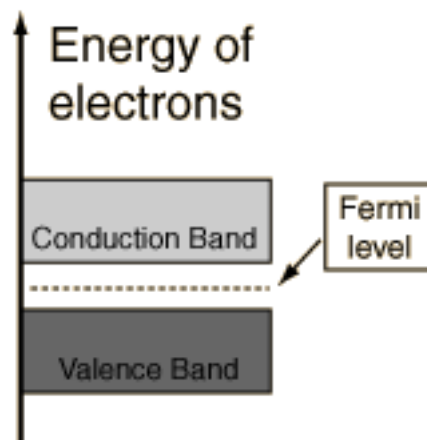
Η αμιγής αγωγιμότητα οφείλεται στην αποδέσμευση ηλεκτρονίων από τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι πλέον ελεύθερα να μετακινηθούν κατά την επιβολή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, λοιπόν, ως αμιγείς χαρακτηρίζονται οι ημιαγωγοί των οποίων οι φορείς δημιουργούνται κατά ζεύγη (οπών-ηλεκτρονίων) με μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Δηλαδή το φαινόμενο είναι ενδογενές, αφού προέρχεται από θερμική διέγερση ή ακτινοβολία του ημιαγωγού. Για καθαρό μονοκρυσταλλικό ημιαγωγό ισχύει ότι:

$$n_i = p_i \quad (1.5)$$

$n_i$ : η αμιγής συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων

$p_i$ : η αμιγής συγκέντρωση οπών

Ο δείκτης  $i$  υποδηλώνει ότι ο ημιαγωγός είναι αμιγής, δηλαδή χωρίς προσμίξεις. Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους να αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ανάλογη προς τον εκθετικό όρο  $\exp(-E_g/2kT)$ , ενώ η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται στο μέσο περίπου του διακένου, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα.



**Σχήμα 1.5** Η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται περίπου στο μέσο του απαγορευμένου ενεργειακού διακένου.

Όπως έχει δειχθεί, αμφοτέρωι οι τύποι ηλεκτρικών φορέων, ηλεκτρόνια και οπές, μετακινούνται ταυτόχρονα από το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η αγωγιμότητα του αμιγούς ημιαγωγού ( $\sigma_i$ ) μπορεί να εκφρασθεί από το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων, που αποδίδονται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια και στις οπές:

$$\sigma_i = \sigma_{i_e} + \sigma_{i_h} = n_i \cdot |e| \cdot \mu_e + p_i \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (1.6)$$

e: ελεύθερα ηλεκτρόνια

h: οπές

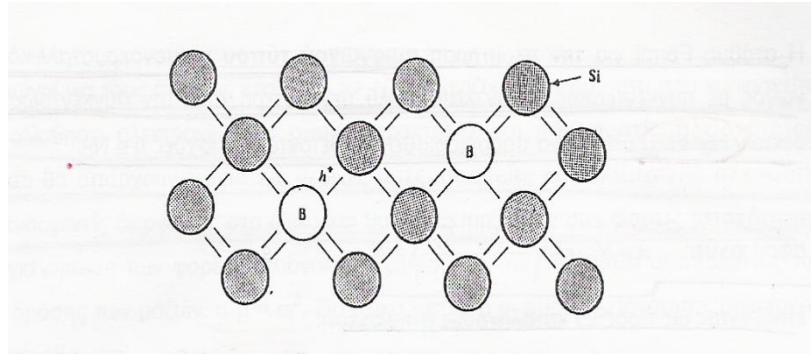
Όπως παρατηρούμε, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών καθορίζεται από την πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, από την πυκνότητα των οπών στη ζώνη σθένους καθώς και από τις αντίστοιχες κινητικότητες των φορέων τους. Για δεδομένο ομογενές υλικό σε σταθερή θερμοκρασία, οι κινητικότητες των ηλεκτρικών φορέων παραμένουν σταθερές, όπως επίσης και το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο [1].

## 1.6 Ημιαγωγοί Προσμίξεων

Οι αυστηρά αμιγείς ημιαγωγοί είναι σπάνιοι και οι περισσότερες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στερεάς κατάστασης προϋποθέτουν την ύπαρξη προσμίξεων οι οποίες είναι δυνατόν να εισαχθούν στο στάδιο ανάπτυξης του μονοκρυστάλλου, ή κατά τα επόμενα κατασκευαστικά στάδια, με διάχυση προσμίξεων ή με εμφύτευση ιόντων ατόμων δοτών (D), ή αποδεκτών (A). Οι ημιαγωγοί προσμίξεων, λοιπόν, δημιουργούνται μετά από νόθευση ή προσθήκη ελεγχόμενων περιεκτικοτήτων προσμίξεων σε αμιγή ημιαγωγό. Ως Δότες και αποδέκτες χαρακτηρίζονται τα επιπρόσθετα χημικά στοιχεία με διαφορά σθένους 1 σε σχέση με τα βασικά άτομα του κρυστάλλου στον οποίον συμπεριλαμβάνονται. Ένα παράδειγμα για να γίνει το άνωθεν κατανοητό είναι στο κρύσταλλο του πυριτίου, όπου ο πεντασθενής φώσφορος είναι δότης, ενώ το τρισθενές βόριο αποδέκτης. Η πρόσμιξη δότη ή αποδέκτη είναι χρήσιμη όταν έχει τις ίδιες περίπου ατομικές διαστάσεις με το άτομο του μητρικού κρυστάλλου και ταυτόχρονα θα πρέπει να τοποθετείται στον κρύσταλλο ακριβώς πάνω σε πλεγματική θέση. Αν τα άτομα, για κάποιο λόγο, τοποθετούνται σε παραπλεγματική θέση δεν μπορούν να θεωρηθούν ως δότες ή αποδέκτες. Τα συνήθη υλικά προσθήκης προέρχονται είτε από τα στοιχεία της  $15^{ης}$  ομάδας είτε από τα στοιχεία της  $13^{ης}$  ομάδας του περιοδικού πίνακα.

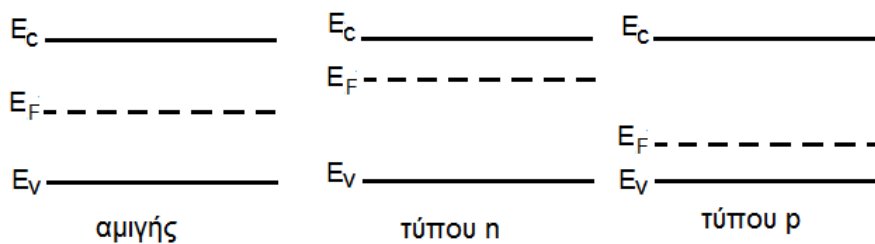
Το δυσδιάστατο μοντέλο που παριστάνει τον δεσμό και την συμπεριφορά των δοτών στον κρύσταλλο έχει ως εξής: Τα άτομα των δοτών (έστω P), χρησιμοποιούν τα τέσσερα από τα πέντε υπάρχοντα ηλεκτρόνια σθένους για τον δεσμό στο κρυσταλλικό πλέγμα με τα τέσσερα γειτονικά άτομα Si και κάθε ένας από τους δεσμούς αυτούς συμπληρώνεται με ένα ακόμη ηλεκτρόνιο από τα γειτονικά άτομα Si. Η δομή όμως αυτή αφήνει ασυνόδευτο το επιπλέον ηλεκτρόνιο του πεντασθενούς φωσφόρου. Το ηλεκτρόνιο αυτό είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο φωσφόρου με δυνάμεις Coulomb οι οποίες εμφανίζονται λόγω του συνολικού φαινομένου φορτίου του πυρήνα. Η ενέργεια που απαιτείται για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο αυτό από το άτομο του φωσφόρου είναι πολύ μικρή και μόλις ελευθερωθεί εισέρχεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Το αποτέλεσμα είναι στα ευκίνητα φορτία του κρυστάλλου να υπερέχουν αριθμητικά οι αρνητικοί φορείς, δηλαδή τα ηλεκτρόνια, σε σχέση με τους θετικούς φορείς, τις οπές. Τα 'πακτωμένα' θετικά ιόντα των ιοντισμένων δοτών δεν συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα δεδομένου ότι δεν μπορούν να κινηθούν με την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου. Έχουν επίδραση μόνο σε φαινόμενα σκέδασης τύπου 'Rutherford' για τους ελεύθερους ηλεκτρικούς φορείς. Ένας τέτοιος ημιαγωγός προσμίξεων ονομάζεται ημιαγωγός τύπου-n, από το αρχικό γράμμα της λέξης negative (αρνητικό). Στους ημιαγωγούς τύπου-n, φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια και φορείς μειονότητας οι οπές.

Αυτοί οι απλοί συλλογισμοί μπορούν να εφαρμοστούν και για την περίπτωση των αποδεκτών, δηλαδή άτομα που χαρακτηρίζονται από κατά ένα λιγότερο ηλεκτρόνιο σθένους σε σχέση με το αντικαθιστάμενο μητρικό άτομο του κρυσταλλικού πλέγματος. Για ένα άτομο βορίου που αντικαθιστά άτομο πυριτίου, η κατανομή των δεσμών στον δυσδιάστατο χώρο φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Το άτομο του βορίου χρησιμοποιεί τα τρία ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να συμπληρώσει τους τρεις κοντινότερους δεσμούς. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο που απαιτείται για να συμπληρωθεί η τοπική γεωμετρική κατασκευή δεσμών δεν μπορεί να χορηγηθεί από το άτομο του βορίου αλλά μπορεί να προσφερθεί από ένα γειτονικό άτομο πυριτίου αφού ενεργοποιηθεί κατάλληλα. Ο ατελής δεσμός Si είναι τώρα ελεύθερος να μετατοπισθεί μέσα στο κρυσταλλικό στερεό (αγωγιμότητα οπής). Τώρα οι θετικοί φορείς υπερέχουν αριθμητικά σε σχέση με τους αρνητικούς φορείς και οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου-p, από το αρχικό της λέξης positive (θετικός). Στους ημιαγωγούς αυτού του τύπου οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές και οι φορείς μειονότητας τα ηλεκτρόνια.



**Σχήμα 1.6** Κατανομή ηλεκτρονίων σθένους σε τρισθενές άτομο βορίου που έχει αντικαταστήσει άτομο πυριτίου του μονοκρυστάλλου

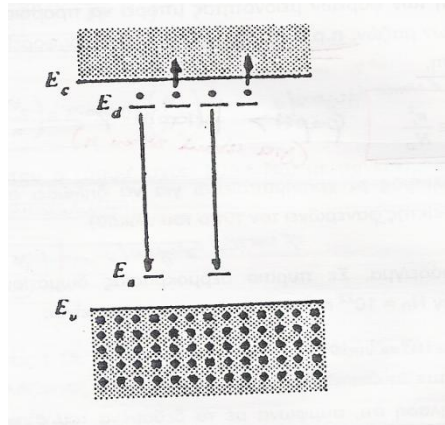
Η απεικόνιση των προσμίξεων δοτών ή αποδεκτών ηλεκτρονίων σε ένα ημιαγωγό ή μονωτή, γίνεται συμπληρώνοντας το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών με σχεδίαση της στάθμης τους ως προς τη ζώνη αγωγιμότητας ή ως προς τη ζώνη σθένους, αντίστοιχα, μέσα στην απαγορευμένη ζώνη. Η ενεργειακή διαφορά  $E_C - E_D$  μεταξύ της στάθμης των δοτών  $E_D$  από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει ο ιοντισμός του δότη και δημιουργηθεί ο φορέας, δηλαδή για την απόσταση του πέμπτου ηλεκτρονίου της πρόσμιξης. Όμοια, η διαφορά  $(E_A - E_V)$  της στάθμης των αποδεκτών  $E_A$  από την κορυφή της ζώνης σθένους ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για ιοντισμό του αποδέκτη δηλαδή την απόσπαση της οπής από τη θέση της τρισθενούς πρόσμιξης.



**Σχήμα 1.7** Μετατόπιση της  $E_f$  μέσα στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού για υλικό τύπου-n και p

Οι συγκεντρώσεις των οπών και των ελεύθερων ηλεκτρονίων που υπάρχουν σε ένα ημιαγωγό μονοκρυσταλλικό υλικό προσδιορίζονται από τις συγκεντρώσεις τόσο των δοτών όσο και των αποδεκτών του κρυστάλλου (όταν εμπεριέχονται και οι

δύο τύποι προσμίξεων) όπως πρακτικά συμβαίνει για όλα τα δείγματα κρυστάλλων.



**Σχήμα 1.8** Σχηματικό διάγραμμα για αντιστάθμιση δοτών-αποδεκτών

Τα ηλεκτρόνια των υλικών προτιμούν τις χαμηλότερες δυνατές ενεργειακές καταστάσεις. Σε υλικά που εμπεριέχουν δότες και αποδέκτες, αυτό εξασφαλίζεται με την μετάπτωση ηλεκτρονίων που προέρχονται από δότες, στις στάθμες των αποδεκτών. Η τελική συγκέντρωση ηλεκτρονίων που προέρχεται από τους δότες είναι:

$$n = N_D - N_A \quad (1.7)$$

$N_D^+$  : συγκέντρωση ιοντισμένων δοτών

$N_A^-$  : συγκέντρωση ιοντισμένων αποδεκτών

Αντίστοιχα, για ημιαγωγό τύπου-p στον οποίο εμπεριέχονται και προσμίξεις δοτών η τελική συγκέντρωση των οπών είναι:

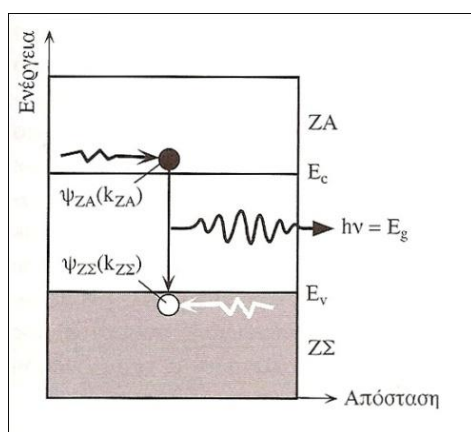
$$p = N_A - N_D \quad (1.8)$$

Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως αντιστάθμιση [17].

## 1.7 Επανασύνδεση φορέων

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απόλυτου μηδενός, η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργεί συνεχώς ζεύγη ελευθέρων ηλεκτρονίων-οπών. Είναι προφανές ότι σε μια κατάσταση ισορροπίας πρέπει να υπάρχει κάποιος μηχανισμός καταστροφής των ζευγών αυτών χάρη στον οποίο το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει από την ζώνη αγωγιμότητας σε μία κενή κατάσταση της ζώνης σθένους (μία οπή). Όταν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται ελεύθερο στη ζώνη αγωγιμότητας ενός κρυστάλλου «συναντήσει» μία οπή, τότε μεταπίπτει στην κενή αυτή ηλεκτρονική κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας και

την καταλαμβάνει. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση. Διαισθητικά η επανασύνδεση μπορεί να κατανοηθεί, ως κατάληψη ενός κενού δεσμού, από τον οποίο απουσιάζει ένα ηλεκτρόνιο, από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο του κρυστάλλου. Το ελεύθερο αυτό ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την ασυμπλήρωτη (κενή) θέση στο δεσμό και τον συμπληρώνει. Κατ' αυτόν τον τρόπο επέρχεται η καταστροφή του ελεύθερου ηλεκτρονίου της ζώνη αγωγιμότητας και της οπής της ζώνη σθένους. Η διαδικασία της επανασύνδεσης μπορεί να αναπαρασταθεί στο ενεργειακό διάγραμμα μεταθέτοντας το ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας (όπου ήταν ελεύθερο) σε μία οπή της ζώνη σθένους (όπου συμμετέχει σε έναν δεσμό). Στο Σχήμα 2-9 απεικονίζεται ο μηχανισμός της άμεσης επανασύνδεσης, όπως λαμβάνει χώρα για παράδειγμα στο GaAs, όπου ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια ελεύθερη οπή συναντώνται σε ένα σημείο του κρυστάλλου και επανασυνδέονται. Η διαφορά ενέργειας του ηλεκτρονίου αποδίδεται σε ενέργεια φωτονίου  $h\nu = E_g$ . Αυτού του τύπου η επανασύνδεση επιφέρει την εκπομπή φωτός από της διόδους εκπομπής φωτός (LED).

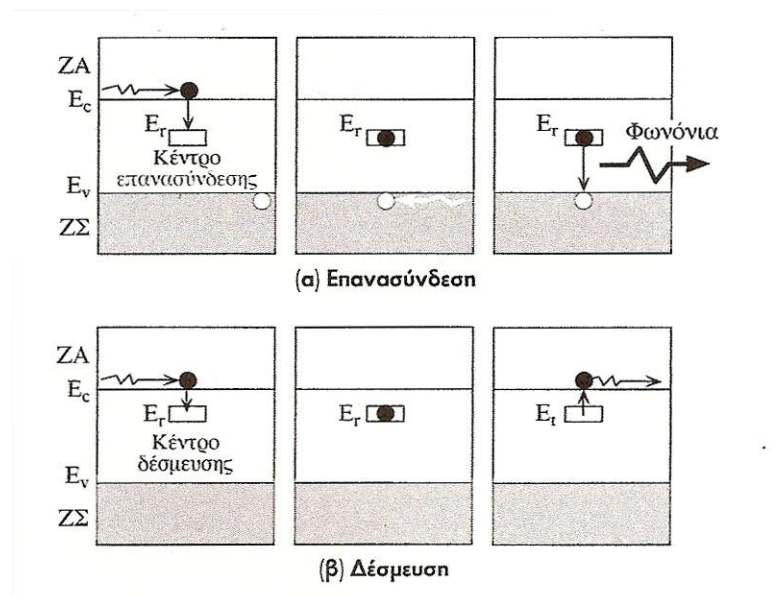


**Σχήμα 1.9** Η άμεση επανασύνδεση στο GaAs

Η διαδικασία της επανασύνδεσης ενός ηλεκτρονίου με μία οπή διέπεται όπως όλες οι διαδικασίες της φύσης από την αρχή της διατήρησης της ορμής. Η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην ζώνη αγωγιμότητας,  $\Psi_{ZA}(k_{ZA})$ , χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή  $hk_{ZA}$ , η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα  $k_{ZA}$ . Αντίστοιχα, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην ζώνη σθένους  $\Psi_{Z\Sigma}(k_{Z\Sigma})$  χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή  $hk_{Z\Sigma}$  η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα  $k_{Z\Sigma}$ . Προκειμένου να διατηρείται η γραμμική ορμή κατά την επανασύνδεση απαιτείται, κατά την μετάβαση του ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, να διατηρείται το ίδιο κυματοδιάνυσμα,  $k_{ZA} = k_{Z\Sigma}$ . Στους στοιχειακούς ημιαγωγούς, Si και Ge, οι

ηλεκτρονικές καταστάσεις  $\Psi_{ZS}(\mathbf{k}_{ZS})$  με,  $\mathbf{k}_{ZA} = \mathbf{k}_{ZS}$  βρίσκονται ακριβώς στην μέση της ζώνης σθένους και ως εκ τούτου είναι πλήρως κατειλημμένες. Επομένως δεν υπάρχουν κενές καταστάσεις στην ζώνη σθένους που να ικανοποιούν την συνθήκη  $\mathbf{k}_{ZA} = \mathbf{k}_{ZS}$ , και για αυτό το λόγο αυτό είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθεί άμεση επανασύνδεση στο Si και το Ge. Σε ορισμένους σύνθετους ημιαγωγούς, όπως το GaAs και το InSb, οι καταστάσεις για τις οποίες ισχύει  $\mathbf{k}_{ZA} = \mathbf{k}_{ZS}$  αντιστοιχούν στα ακρότατα των ζωνών δηλαδή βρίσκονται στην κορυφή της ζώνης σθένους και ου πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, και ως εκ τούτου είναι κενές (περιέχουν δηλαδή οπές). Επομένως, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ζώνη αγωγιμότητας του GaAs μπορεί να μεταβεί προς μία κενή ηλεκτρονική κατάσταση στην κορυφή της ζώνης σθένους διατηρώντας ταυτόχρονα την ορμή του  $\mathbf{k}_{ZA} = \mathbf{k}_{ZS}$ . Η άμεση επανασύνδεση είναι εφικτή για το GaAs και ακριβώς για αυτό το λόγο το GaAs χρησιμοποιείται για την κατασκευή LED.

Στους στοιχειακούς ημιαγωγίμους κρυστάλλους, όπως για παράδειγμα το Si και το Ge, τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανασυνδέονται συνήθως μέσω κέντρων επανασύνδεσης. Ένα κέντρο επανασύνδεσης αυξάνει την πιθανότητα να πραγματοποιηθεί επανασύνδεση γιατί μπορεί να απορροφήσει κάθε διαφορά στην ορμή ανάμεσα σε ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή. Στην διαδικασία εμπλέκεται αναγκαστικά και ένα τρίτο ενεργειακό επίπεδο, το οποίο μπορεί να προέρχεται είτε από ένα άτομο πρόσμιξης είτε από μια κρυσταλλική ατέλεια. Το ηλεκτρόνιο δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης και γίνεται έτσι εντοπισμένο σε αυτή τη θέση. 'Δεσμεύεται' από το κέντρο μέχρις ότου μία οπή να πλησιάσει και να επανασυνδεθεί μαζί του. Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών που φαίνεται στο Σχήμα 1.10 (α) το κέντρο επανασύνδεσης δημιουργεί μία εντοπισμένη ηλεκτρονική κατάσταση σε ένα σημείο του κρυστάλλου, η οποία από ενεργειακής απόψεως βρίσκεται κάτω από το επίπεδο  $E_c$  και μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Όταν ένα ηλεκτρόνιο πλησιάζει στην παγίδα, τότε αυτό δεσμεύεται. Το ηλεκτρόνιο από ελεύθερο γίνεται εντοπισμένο και δεσμεύεται στο κέντρο 'περιμένοντας' μία οπή με την οποία να μπορεί να επανασυνδεθεί. Κατά την διαδικασία της επανασύνδεσης η ενέργεια του ηλεκτρονίου χάνεται συνήθως μετατρέπόμενη σε ταλαντώσεις πλέγματος για της ανάκρουσης του τρίτου σώματος. Οι δημιουργούμενες ταλαντώσεις του πλέγματος ονομάζονται φωνόνια. Το φωνόνιο είναι το κβάντο (στοιχειώδης ποσότητα) της ενέργειας που σχετίζεται με τις κρυσταλλικές ταλαντώσεις, είναι δηλαδή το κρυσταλλικό ανάλογο του φωτονίου.



**Σχήμα 1.10 (α)** Η επανασύνδεση στο Si μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης. Στο κέντρο επανασύνδεσης αντιστοιχεί μία εντοπισμένη ενεργειακή στάθμη  $E_r$ , εντός του ενεργειακού διακένου (συνήθως κοντά στο κέντρο του ενεργειακού διακένου) **(β)** Η δέσμευση και αποδέσμευση των ηλεκτρονίων από κέντρα δέσμευσης. Ένα κέντρο δέσμευσης έχει μία εντοπισμένη ενεργειακή στάθμη εντός του ενεργειακού διακένου.

Τα κέντρα επανασύνδεσης, εκτός από προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών μπορούν να είναι και μεταλλικές προσμίξεις ή κρυσταλλικές ατέλειες όπως μεταθέσεις πλέγματος, ενδοπλεγματικά κενά ή ένθετα άτομα. Κάθε τύπος κέντρου έχει διαφορετικά συμπεριφορά κατά την υποβοήθηση της επανασύνδεσης.

Στη συνέχεια αναφέρεται το φαινόμενο της παγίδευσης φορέων φορτίου, αφού σε πολλές συσκευές το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας της απόδοσης τους. Ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί να παγιδευτεί σε μία εντοπισμένη κατάσταση, όπως για παράδειγμα, σε ένα κέντρο επανασύνδεσης που βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό διάκενο (Σχήμα 1.10 (β)). Το ηλεκτρόνιο πέφτει μέσα στο κέντρο που βρίσκεται στο επίπεδο  $E_t$  και απομακρύνεται προσωρινά από την ζώνη αγωγιμότητας. Στη συνέχεια χάρη σε μια πλεγματική ταλάντωση με μεγάλη ενέργεια η οποία αλληλεπιδρά με το κέντρο, το ηλεκτρόνιο επανεισάγεται προς την ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλει εκ νέου στην αγωγή του ηλεκτρισμού. Η παγίδευση επομένως του ηλεκτρονίου συνεπάγεται την προσωρινή απομάκρυνση του από την ζώνη αγωγιμότητας, ενώ αντίθετα, στην περίπτωση της επανασύνδεσης το ηλεκτρόνιο φεύγει οριστικά από την ζώνη αγωγιμότητας αφού η δέσμευση του ακολουθείται από την επανασύνδεση του με μία οπή. Μπορούμε να



θεωρήσουμε ότι ένα κέντρο παγίδευσης είναι μια κρυσταλλική ανωμαλία, η οποία έχει ως συνέπεια τη δημιουργία, στην περιοχή της, μιας εντοπισμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης με δυναμική ενέργεια μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Η ανωμαλία ενδέχεται να είναι, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της δημιουργίας ενός κέντρου επανασύνδεσης, είτε μια πρόσμιξη είτε μια κρυσταλλική ατέλεια. Η μόνη διαφορά ανάμεσα στους δύο τύπους κέντρων είναι ότι όταν ένας φορέας φορτίου δεσμεύεται σε ένα κέντρο επανασύνδεσης δεν υπάρχει περίπτωση να διαφύγει αφού το κέντρο υποβοηθά την επανασύνδεση του. Αν και στο Σχήμα 1.10 (β) απεικονίζεται η περίπτωση ενός κέντρου δέσμευσης ηλεκτρονίων, αντίστοιχοι συλλογισμοί ισχύουν και για τα κέντρα δέσμευσης οπών, με την διαφορά ότι αυτά βρίσκονται πλησιέστερα στο επίπεδο  $E_v$ . Εν γένει, οι κρυσταλλικές ατέλειες οι οποίες δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις κοντά στην μέση του ενεργειακού διακένου, 'βαθείες ενεργειακές στάθμες', λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης. Η μορφή αυτής της επανασύνδεσης έχει μελετηθεί από τους Schocules και Reed [2].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού: Η Δίοδος Schottky

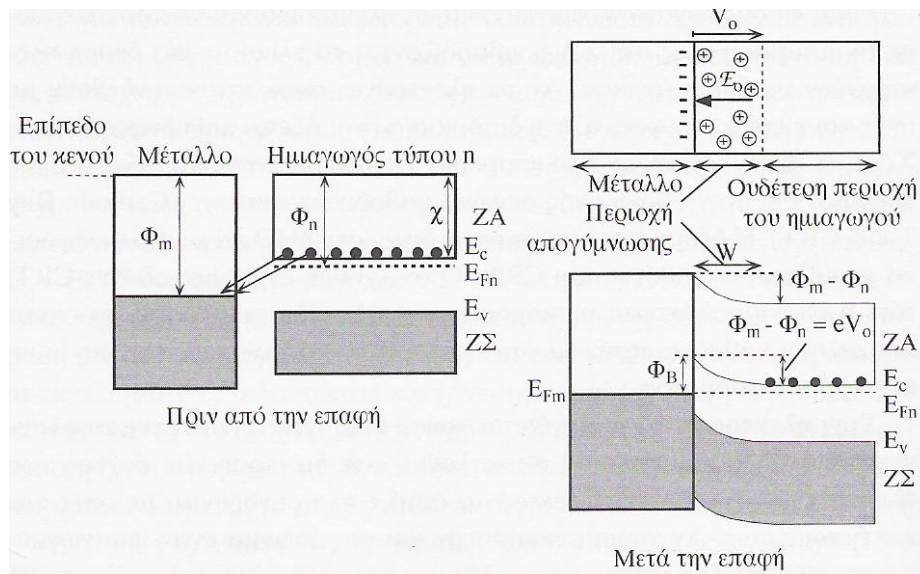
### 2.1 Γενικά

Όλες οι διατάξεις στερεάς κατάστασης εξαρτώνται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό από την ύπαρξη εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού και από την παρεχόμενη δυνατότητα μεταβολής τους με την εφαρμογή εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης. Η προέλευση των φραγμάτων αυτών βασίζεται στον θεμελιώδη θερμοδυναμικό περιορισμό που οδηγεί στην αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, κατά την διάρκεια της οποίας το σύστημα των ηλεκτρονίων θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από μια ενιαία και οριζόντια στάθμη Fermi. Η επαφή ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού θα βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση των εννοιών αυτών.

### 2.2 Δίοδος Schottky

Θα εξετάσουμε τι συμβαίνει όταν ένα μέταλλο και ένας ημιαγωγός τύπου-n εφάπτονται. Στην πράξη η διάταξη αυτή μπορεί να κατασκευαστεί με την εξάχνωση ενός μετάλλου και της μεταφοράς του στην επιφάνεια ενός ημιαγωγίου κρυστάλλου υπό συνθήκες κενού.

Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζονται τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού. Το έργο εξόδου το οποίο συμβολίζεται με  $\Phi$ , είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη στάθμη του κενού και το επίπεδο Fermi. Η στάθμη κενού ορίζεται ως η ενέργεια που πρέπει να έχει ένα ηλεκτρόνιο ώστε να μη δεσμεύεται από το συγκεκριμένο στερεό. Το έργο εξόδου του μετάλλου,  $\Phi_m$ , είναι η ελάχιστη ενέργεια η οποία απαιτείται προκειμένου να εξαχθεί ένα ηλεκτρόνιο από το στερεό. Στο μέταλλο υπάρχουν ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στο επίπεδο Fermi,  $E_{Fm}$ , ενώ αντίθετα στον ημιαγωγό δεν μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρόνια πάνω στο επίπεδο  $E_{Fn}$ . Το έργο ελαχίστης εξόδου του ημιαγωγού ονομάζεται ηλεκτροσυγγένεια,  $\chi_n$ , και αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από τον ημιαγωγό. Λόγω των απαιτήσεων της θερμικής ισορροπίας, ένα τμήμα μόνο των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού θα βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας.



**Σχήμα 2.1** Η δημιουργία ένωσης Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και ημιαγωγό τύπου-n

Έστω ότι το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού,  $\Phi_m > \Phi_n$ . Μετά την επαφή του μετάλλου και του ημιαγωγού θα δημιουργηθεί μια δίοδος Schottky. Όταν τα δύο στερεά έρχονται σε επαφή, τότε τα πιο ενεργά ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορούν εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο εκμεταλλευόμενα το φαινόμενο σήραγγας. Έτσι, μπορούν να καταλάβουν ενεργειακά επίπεδα με μικρότερη ενέργεια (ακριβώς επάνω στην  $E_{Fm}$ ) και προοδευτικά συσσωρεύονται στην επιφάνεια του μετάλλου (Σχήμα 2.1). Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν τον ημιαγωγό δημιουργούν μια ζώνη ασυνόδευτων δοτών η οποία έχει πάχος  $W$ . Δημιουργείται επομένως ανάμεσα στο μέταλλο και στον ημιαγωγό ένα δυναμικό επαφής, το οποίο ονομάζεται εσωτερικό δυναμικό,  $V_0$ . Ως συνέπεια αυτού είναι η δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού πεδίου  $E_0$ , το οποίο έχει κατεύθυνση από τα θετικά πακτωμένα φορτία των ασυνόδευτων δοτών προς τα αρνητικά φορτία της μεταλλικής επιφάνειας, τα οποία κατανέμονται σε βάθος  $0.5\lambda$  περίπου (απόσταση Thomas-Fermi). Όταν το εσωτερικό δυναμικό αποκτήσει τέτοια τιμή που να αποτρέπει την επιπλέον μετάβαση ηλεκτρονίων προς τη μεταλλική επιφάνεια τότε θα έχει αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος  $W$  έχει απογυμνωθεί από τους ελεύθερους ευκίνητους ηλεκτρικούς φορείς, τα ηλεκτρόνια, και περιέχει μόνο τους ασυνόδευτους θετικούς δότες. Η περιοχή αυτή συνιστά μια περιοχή χωρικού φορτίου, εντός της οποίας υπάρχει ένα ομογενές πεδίο με κατεύθυνση από τον ημιαγωγό προς την επιφάνεια του μετάλλου. Η μέγιστη τιμή αυτού του εσωτερικού πεδίου συμβολίζεται  $E_{max}$  και

αντιστοιχεί ακριβώς πάνω στην ένωση μετάλλου-ημιαγωγού. Στο σημείο αυτό, παραθέτουμε τις μαθηματικές σχέσεις οι οποίες ορίζουν το εύρος της περιοχής απόθησης φορέων  $W$  και τη χωρητικότητα της διόδου Schottky.

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s V_{TOT}}{qN_D^+}} \quad (2.1)$$

$\varepsilon_0$  : διηλεκτρική σταθερά του κενού

$\varepsilon_s$  : σχετική διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού

$N_D^+$  : συγκέντρωση ιονισμένων δοτών

Το συνολικό δυναμικό στην περιοχή της επαφής,  $V_{TOT}$ , στην γενικότερη περίπτωση που εφαρμόζεται και εξωτερική τάση  $V_{FWD}$ , θα δίνεται από τη σχέση:

$$V_{TOT} = V_0 - V_{FWD} \quad (2.2)$$

Η χωρητικότητα μιας διόδου Schottky,  $C_D$ , είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό μέγεθος όσον αφορά την τεχνολογία ελέγχου της ποιότητας των ημιαγωγικών υλικών. Ο λόγος φαίνεται από τη μαθηματική της έκφραση που είναι (για μοναδιαία επιφάνεια):

$$C_D = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_s}{W} \Rightarrow C_D = \sqrt{\frac{q\varepsilon_0\varepsilon_s N_D^+}{2V_{TOT}}} \quad (2.3)$$

Από τη παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι η μέτρηση της χωρητικότητας σε συνάρτηση με την ανάστροφα επιβαλλόμενη τάση μπορεί να μας δώσει τη συγκέντρωση των ιοντισμένων δοτών. Επίσης παρέχεται η δυνατότητα μέτρησης της συγκέντρωσης των ιοντισμένων προσμίξεων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του ημιαγωγού.

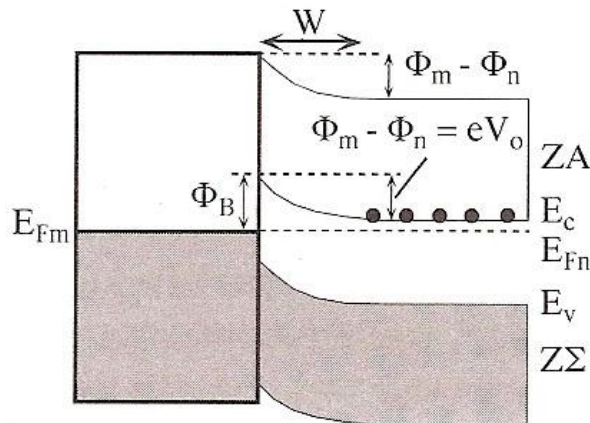
Σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, θα πρέπει η στάθμη Fermi να είναι ενιαία και οριζόντια σε ολόκληρη τη δομή του στερεού. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή ανάμεσα στις δύο άκρες του στερεού υπάρχει διαφορά στο επίπεδο Fermi  $\Delta E_F$ , τότε η διαφορά αυτή θα είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού έργου. Επομένως θα πρέπει η  $E_{Fm}$  και η  $E_{Fn}$  να ευθυγραμμίζονται. Η περιοχή  $W$  όμως έχει απογυμνωθεί από ηλεκτρόνια και επομένως θα πρέπει στην περιοχή αυτή το μέγεθος  $E_c - E_{Fn}$  να αυξάνεται προκειμένου το  $n$  να μειώνεται. Πλησιάζοντας στην ένωση, προκειμένου το μέγεθος  $E_c - E_{Fn}$  να αυξάνεται, θα προκαλείται κάμψη των ενεργειακών ζωνών (Σχήμα 2.2). Η κάμψη των ζωνών είναι τέτοια ώστε το επίπεδο του κενού να είναι συνεχές και να μεταβάλλεται κατά  $\Phi_m - \Phi_n$  κατά την μετάβαση από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Αντίθετα

το φράγμα της δυναμικής ενέργειας  $\Delta E$  που συναντούν τα ηλεκτρόνια κατά τη μετάβαση τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό ονομάζεται *φράγμα Schottky*,  $\Phi_B$  και δίνεται από τον τύπο:

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi_s = eV_0 + (E_c - E_{Fn}) \quad (2.4)$$

$\Phi_m$  :το έργο εξόδου του μετάλλου

$\chi_s$  :η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού.



**Σχήμα 2.2:** Δημιουργία διόδου Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και ένα ημιαγωγό τύπου-n

Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, δεν υπάρχει ροή ρεύματος δια μέσου της ένωσης μετάλλου ημιαγωγού. Το πλήθος των ηλεκτρονίων που διεγείρονται θερμικά και εκπέμπονται υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $\Phi_B$  κινούμενα από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό ισούται με το πλήθος των ηλεκτρονίων που διεγείρονται θερμικά και εκπέμπονται υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $eV_0$  κινούμενα από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο. Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί θερμοϊονική εκπομπή εξαρτάται από το ύψος του φράγματος δυναμικού δια μέσω του παράγοντα Boltzmann. Υπάρχουν δύο ρευματικές συνιστώσες που διαρρέουν την ένωση. Το ρεύμα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια που διεγείρονται θερμικά και μεταβαίνουν από το μέταλλο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού είναι:

$$J_1 = C_1 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad (2.5)$$

$C_1$  : σταθερά

Το ρεύμα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια που διεγείρονται θερμικά και μεταβαίνουν από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού προς το μέταλλο είναι:

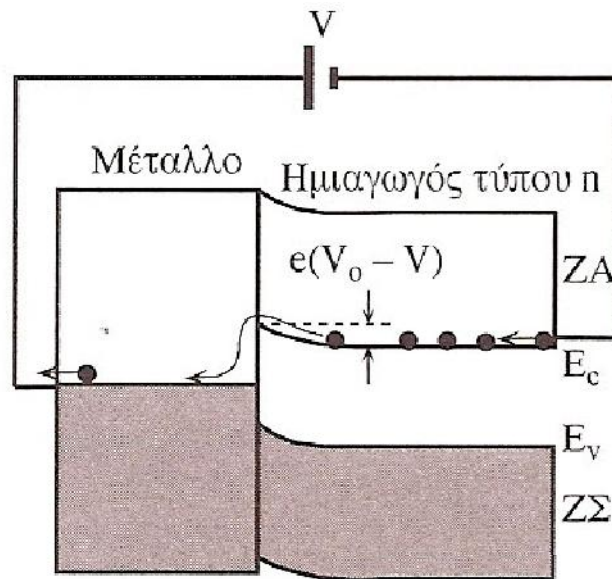
$$J_2 = C_2 \exp\left(-\frac{eV_0}{kT}\right) \quad (2.6)$$

$C_2$ : σταθερά διάφορη του  $C_1$

Σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος στο σκοτάδι, τα ρεύματα είναι ίσα με μέτρο και ρέουν προς την αντίθετη κατεύθυνση:

$$J_{\text{ανοιχτό κύκλωμα}} = J_2 - J_1 = 0 \quad (2.7)$$

Υπό συνθήκες ορθής πόλωσης, η ημιαγωγική πλευρά τύπου-n συνδέεται με τον αρνητικό πόλο. Η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος W έχει πολύ μεγαλύτερη αντίσταση από την υπόλοιπη περιοχή τύπου-n (την ημιαγωγική περιοχή εκτός της W) και την μεταλλική πλευρά, και για το λόγο αυτό στην περιοχή αυτή εφαρμόζεται όλη η πτώση τάσης. Η εφαρμοζόμενη τάση,  $V_{\text{APPL}}$  έχει αντίθετη πολικότητα από το εσωτερικό δυναμικό  $V_0$ . Επομένως το  $V_0$  μειώνεται και γίνεται  $V_0 - V_{\text{APPL}}$ . Το ύψος του φράγματος δυναμικού από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό  $\Phi_B$  παραμένει αμετάβλητο. Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού εκτός της περιοχής απογύμνωσης έχει μετατοπιστεί σε σχέση με την μεταλλική πλευρά κατά μία ποσότητα  $qV_{\text{FWD}}$  όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3.



**Σχήμα 2.3** Ορθή πόλωση της ένωσης Schottky. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το μικρό φράγμα  $\Delta E$  και να εισέλθουν στο μέταλλο.

Το φράγμα δυναμικού για τη θερμοϊονική εκπομπή των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο είναι πλέον  $q(V_0 - V_{FWD})$ . Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν πλέον εύκολα να περάσουν το φράγμα δυναμικού και να μεταβούν στο μέταλλο.

Το ρεύμα  $J_2$  που οφείλεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο είναι

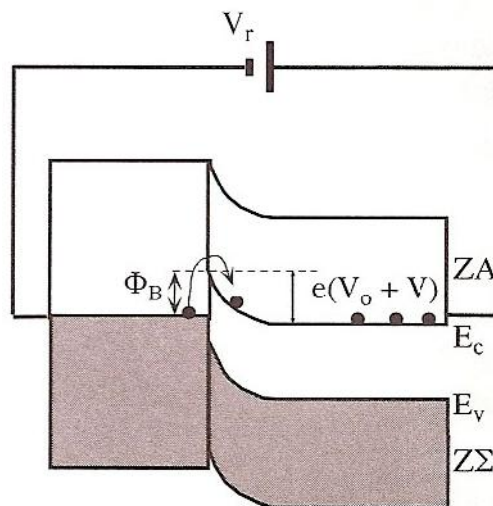
$$J_2 = C_2 \exp\left[-\frac{e(V_0 - V_{FWD})}{kT}\right] \quad (2.8)$$

Αφού το  $\Phi_B$  δεν μεταβάλλεται, το  $J_1$  θα παραμείνει επίσης αμετάβλητο. Το συνολικό ρεύμα θα είναι:

$$J_{ορθ} = J_2 - J_1 = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.9)$$

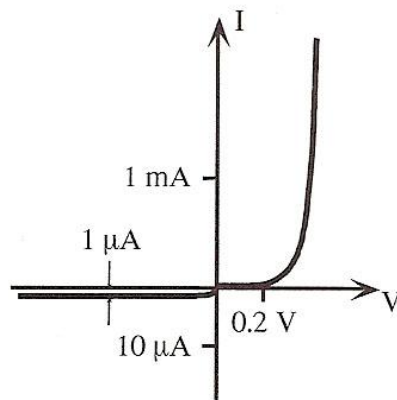
$J_0$  : Σταθερά που εξαρτάται από τα υλικά και τις επιφανειακές ιδιότητες των δυο στερεών.

Κατά την ανάστροφη πόλωση η συνιστώσα  $J_1$  γίνεται αμελητέα ως προς τη συνιστώσα  $J_2$  λόγω του μεγάλου φράγματος δυναμικού ( $\Phi_B + V_{REV}$ ) που πρέπει να υπερπηδήσουν τα ηλεκτρόνια για να περιέλθουν στο μέταλλο με αποτέλεσμα να μένει μόνο η συνιστώσα  $J_1$ . Επομένως κατά την ανάστροφη πόλωση το ρεύμα οφείλεται κατά κύριο λόγο στη θερμοϊονική εκπομπή των ηλεκτρονίων υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $\Phi_B$  και τη μεταβολή τους από το μέταλλο προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4 [2].



**Σχήμα 2.4** Ανάστροφη πόλωση της διόδου Schottky. Τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού  $\Phi_B$  και να εισέλθουν στον ημιαγωγό.





**Σχήμα 2.5** Η χαρακτηριστική I-V μιας διόδου Schottky στην ορθή και ανάστροφη πόλωση. Φαίνονται οι ανορθωτικές ιδιότητες στο θετικό τεταρτημόριο.

### 2.3 Ενεργειακές στάθμες επιφάνειας

Στο σημείο αυτό είμαστε σε θέση να αναφερθούμε σε ένα σημαντικό παράγοντα των μονοκρυσταλλικών υλικών που επηρεάζει άμεσα τις χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης μιας διόδου Schottky. Συγκεκριμένα, στην επιφάνεια του ημιαγωγικού μονοκρυστάλλου λόγω της απότομης διακοπής του κρυσταλλικού πλέγματος, δημιουργούνται πρόσθετες στάθμες ηλεκτρονίων οι οποίες μπορούν να ερμηνευθούν από τους ασυνόδετους ομοιοπολικούς δεσμούς των επιφανειακών ατόμων, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.

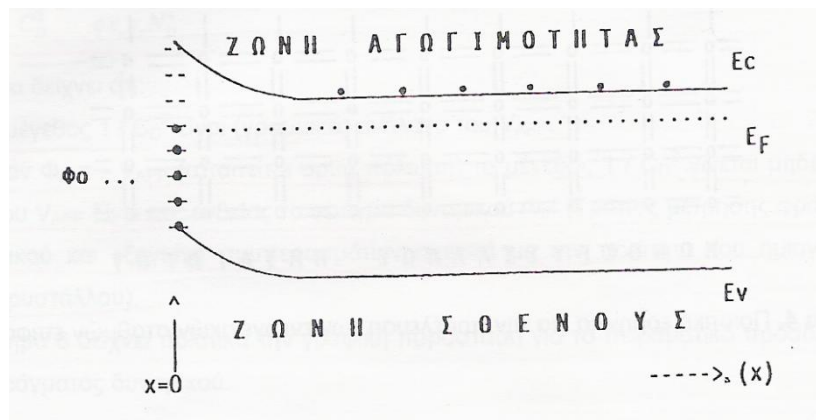


**Σχήμα 2.6** Ποιοτική ερμηνεία για την προέλευση ενεργειακών σταθμών επιφάνειας

Ενεργειακά, οι στάθμες που εισάγονται από την επιφάνεια του μονοκρυσταλλικού υλικού βρίσκονται μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους και είναι σαφώς εντοπισμένες στην επιφάνεια. Στις στάθμες αυτές οφείλεται η υψηλή

επιφανειακή αγωγιμότητα των ημιαγωγικών υλικών, τα ρεύματα διαρροής, και οι επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση.

Οι ενεργειακές στάθμες της επιφάνειας προσδίδουν ένα επιφανειακό φορτίο στο υλικό. Πληρότητα, με ηλεκτρόνια, των σταθμών αυτών πέραν μιας συγκεκριμένης στάθμης,  $\Phi_0$ , η οποία ονομάζεται ουδέτερη στάθμη, προσδίδει στην επιφάνεια ουδέτερο φορτίο. Όταν η υψηλότερη πλήρης ενεργειακή στάθμη της επιφάνειας βρίσκεται χαμηλότερα από τη  $\Phi_0$ , τότε η επιφάνεια εμφανίζεται συνολικά θετικά φορτισμένη. Η επιφάνεια τείνει να αποκαταστήσει ισορροπία μετά από κάθε διαταραχή που ενδεχομένως επέρχεται και η στάθμη Fermi στην επιφάνεια τίθεται σε θέση που κάνει στο σύνολό της την επιφάνεια του ημιαγωγού ηλεκτρικά ουδέτερη. Η διαδικασία αυτή όμως είναι δυνατό να επιφέρει την δημιουργία φράγματος δυναμικού στην επιφάνεια του υλικού (Σχήμα 2.7). Εδώ βλέπουμε ότι ισχύει  $E_f > \Phi_0$ , οπότε έχουμε μεταφορά ελεύθερων ηλεκτρονίων από το υλικό στις επιφανειακές στάθμες μεταξύ  $\Phi_0$  και  $E_f$ . Η διαδικασία αυτή αφήνει στην περιοχή της επιφάνειας ‘ασυνόδευτα’ ιοντισμένα άτομα δοτών, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός επιφανειακού ηλεκτροστατικού πεδίου το οποίο επιφέρει το επιφανειακό φράγμα δυναμικού [1].

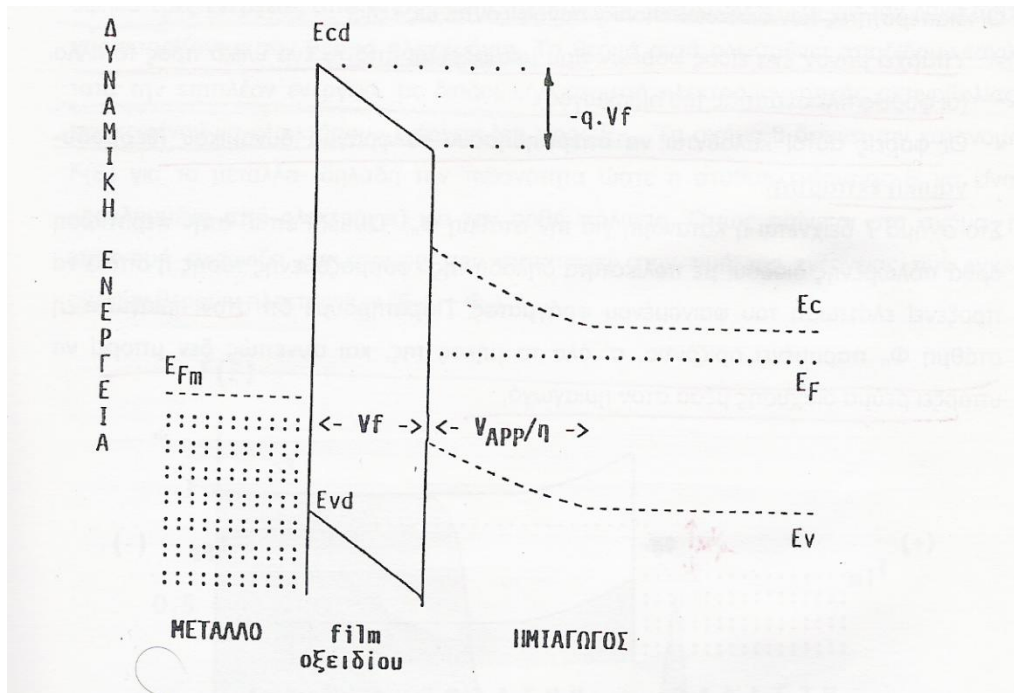


**Σχήμα 2.7** Οι ενεργειακές στάθμες επιφάνειας και η ουδέτερη στάθμη,  $\Phi_0$ , σε ημιαγωγό τύπου-n. Το  $\chi$  παριστάνει το βάθος από την επιφάνεια

## 2.4 Συντελεστής ποιότητας διόδων Schottky

Στις επαφές μεταξύ μετάλλων-ημιαγωγών οι ενεργειακές στάθμες της επιφάνειας και η ύπαρξη ενδιάμεσων διηλεκτρικών λεπτών στρωμάτων μειώνουν την ιδανική συμπεριφορά του φράγματος δυναμικού. Συγκεκριμένα, όταν εφαρμόζεται μια τάση στην μη ιδανική επαφή μετάλλου-ημιαγωγού, ένα ποσοστό του

εφαρμοζόμενου δυναμικού θα διατεθεί στον ενδιάμεσο διηλεκτρικό χώρο και συνεπώς μόνο ένα μέρος της συνολικά διατιθέμενης τάσης αποδίδεται στην 'ιδανική' επαφή. Στο Σχήμα 2.8 φαίνεται το διάγραμμα δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε μη ιδανική δίοδο Schottky που περιλαμβάνει διηλεκτρικό υμένιο (film) προερχόμενο είτε ως επιφανειακό οξείδιο του μετάλλου, είτε ως επιφανειακό οξείδιο του ημιαγωγού π.χ. SiO<sub>2</sub> για Si. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι εφαρμόζεται στη δίοδο, μια τάση V<sub>APP</sub>, τότε μόνο το ποσοστό V<sub>APP</sub>/n θα εφαρμόζεται κατά το μήκος της περιοχής απόθησης φορέων W. Αυτό σημαίνει ότι κατά μήκος του διηλεκτρικού film έχουμε πτώση τάσης ίση προς V<sub>APP</sub>·[(n-1)/n]. Το μέγεθος n ονομάζεται 'συντελεστής ποιότητας της δόδου' και λαμβάνει τιμές ίσες ή μεγαλύτερες της μονάδας [1].

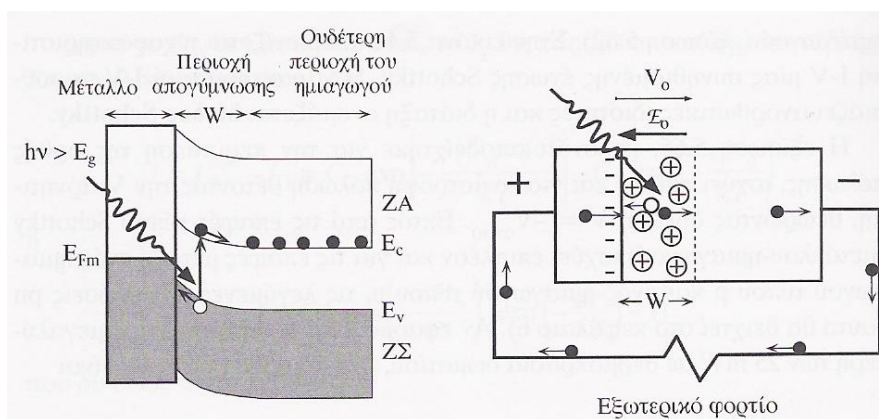


**Σχήμα 2.8** Δυναμική ενέργεια ηλεκτρονίων σε μη ιδανική επιφάνεια μετάλλου ημιαγωγού. Στο ενδιάμεσο διηλεκτρικό film έχουμε πτώση τάσης V<sub>f</sub>. Φαίνεται επίσης ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας, E<sub>cd</sub>, και η κορυφή της ζώνης σθένους, E<sub>vd</sub>, για το διηλεκτρικό υλικό.

## 2.5 Ηλιακό κύτταρο με ένωση Schottky

Το εσωτερικό πεδίο της περιοχής ηλεκτροστατικού φράγματος μιας δόδου Schottky καθιστά δυνατό να λειτουργούν οι διατάξεις αυτές σαν φωτοβολταϊκά

στοιχεία ή φωτοδιόδοι. Στη συνέχεια εξετάζεται μια διάταξη Schottky η οποία αποτελείται από ένα μεταλλικό στρώμα (συνήθως Au) που έχει εναποτεθεί πάνω σε ημιαγωγό πυριτίου τύπου-n. Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Το μέταλλο είναι τόσο λεπτό (αρκεί και υποατομικό στρώμα μετάλλου) ώστε να θεωρείται ότι είναι δυνατό το φως να φτάνει μέχρι τον ημιαγωγό.



**Σχήμα 2.9** Η αρχή λειτουργίας ηλιακού κυττάρου ένωσης Schottky

Όταν η ενέργεια των φωτονίων είναι μεγαλύτερη του  $E_g$ , τότε στην περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος του ημιαγωγού δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων οπών.

Το πεδίο το οποίο υπάρχει στην περιοχή αυτή διαχωρίζει τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών και προκαλεί την μετατόπιση των ηλεκτρονίων προς τον ημιαγωγό τύπου-n και των οπών προς το μέταλλο. Η παρουσία ενός ηλεκτρονίου στην περιοχή του υποστρώματος τύπου-n, προσθέτει αρνητικό φορτίο στην περιοχή. Το υπόστρωμα γίνεται πιο αρνητική σε σχέση με την κατάσταση στο σκοτάδι ή με την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Όταν μια οπή φτάνει στο μέταλλο, επανασυνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο του μετάλλου και ουσιαστικά προκαλεί μείωση του αριθμού των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του μετάλλου, καθιστώντας την περιοχή Thomas-Fermi του μετάλλου περισσότερο θετική σε σχέση με την κατάσταση στο σκοτάδι. Επομένως, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος δημιουργείται στη διάταξη της διόδου Schottky μια τάση ανάμεσα στην μεταλλική πλευρά, η οποία γίνεται θετική, και την ημιαγωγική πλευρά η οποία γίνεται αρνητική.

Η εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου με όρους διαγραμμάτων ενεργειακών ζωνών είναι πολύ απλή. Στο σημείο όπου συμβαίνει η φωτοβολταϊκή διέγερση, το ηλεκτρόνιο συναντά μια καμπύλη δυναμικής ενέργειας,  $E_c$ , η οποία μειώνεται προς την κατεύθυνση του ημιαγωγού (Σχήμα 2.9). Το ηλεκτρόνιο πρέπει υποχρεωτικά να ολισθήσει προς τον ημιαγωγό, ακριβώς όπως μια σφαίρα, μάζας  $m_0$

και φορτίου  $-q$ , που ολισθαίνει σε ένα κεκλιμένο επίπεδο υπό την επίδραση της βαρύτητας. Υπενθυμίζουμε ότι στη ζώνη αγωγιμότητας υπάρχουν πολύ περισσότερες επιτρεπτές καταστάσεις που μπορούν να καταληφθούν από ηλεκτρόνια, και έτσι τίποτα δεν εμποδίζει την ολίσθηση ενός ηλεκτρονίου κατά το μήκος του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας σε αναζήτηση χαμηλότερης ενέργειας. Όταν το ηλεκτρόνιο φτάσει στην ουδέτερη περιοχή (η περιοχή όπου  $E_c$  είναι επίπεδη) τότε διαταράσσει την ισορροπία που είχε αποκατασταθεί εκεί. Η ζώνη αγωγιμότητας αποκτά ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο και η πλευρά αυτή φορτίζεται αρνητικά με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi του ημιαγωγού τύπου-n να ανεβαίνει σε υψηλότερες τιμές ενέργειας μετά τον φωτισμό. Η ενέργεια της οπής, όμως, αυξάνεται καθώς πηγαίνουμε προς τα κάτω στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών, δεδομένου ότι η ‘οπή’ περιγράφεται από ενεργό μάζα και θετικό φορτίο. Συμπερασματικά, μπορούμε να διατυπώσουμε παρόμοιους συλλογισμούς και για την οπή που έχει δημιουργηθεί στη ζώνη σθένους, η οποία όμως ακολουθεί την δική της πορεία ανερχόμενη στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, αποκτώντας μικρότερη ενέργεια. Η οπή φτάνει στην επιφάνεια του μετάλλου και εκεί επανασυνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο. Η επιφάνεια του μετάλλου αποκτά στο σύνολό της θετικό ηλεκτρικό φορτίο με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi του μετάλλου να λαμβάνει χαμηλότερες τιμές.

Αν η διάταξη είναι συνδεδεμένη με ένα εξωτερικό φορτίο, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια στην ουδέτερη περιοχή τύπου-n, οδηγούνται μέσω των εξωτερικών επαφών στην εξωτερική αντίσταση και καταλήγουν στη μεταλλική πλευρά όπου αναπληρώνουν τα ηλεκτρόνια που λείπουν. Όσο τα φωτόνια εξακολουθούν να δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων οπών, η ροή των ηλεκτρονίων δια μέσου του εξωτερικού κυκλώματος θα συνεχίζεται και θα πραγματοποιείται κατ’ αυτόν τον τρόπο μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια. Ορισμένες φορές είναι χρήσιμο να σκεφτόμαστε την ουδέτερη περιοχή του ημιαγωγού τύπου-n ως ένα ‘αγωγό τμήμα’. Μόλις το ηλεκτρόνιο που έχει δημιουργηθεί από την φωτεινή ακτινοβολία διασχίσει την περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος, φτάνει στον αγωγό και οδηγείται στο εξωτερικό κύκλωμα προς τη μεταλλική πλευρά της διάταξης προκειμένου να αναπληρώσει τα ηλεκτρόνια που λείπουν.

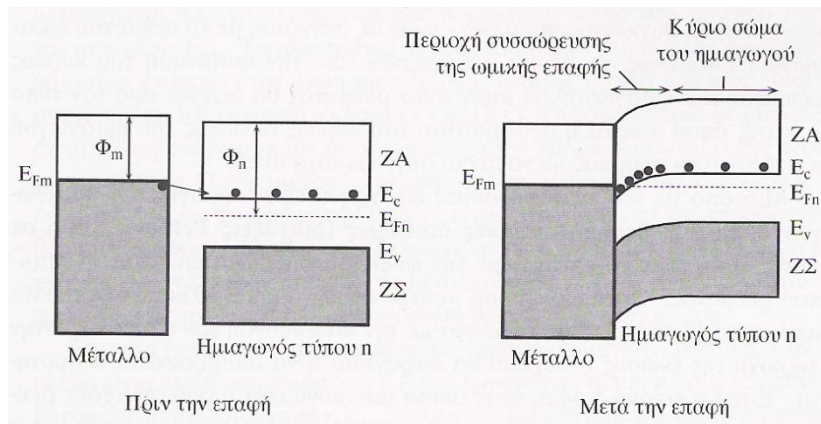
Όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από το  $E_g$ , η διάταξη εξακολουθεί να αποκρίνεται, εφόσον όμως η ενέργεια  $h\nu$  μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από την  $E_{Fm}$  του μετάλλου υπεράνω του φράγματος δυναμικού  $\Phi_B$  και να προκαλέσει τη μετάβαση του στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Από το σημείο

αυτό, το ηλεκτρόνιο θα ολισθήσει μέχρι την ουδέτερη περιοχή τύπου-n. Στην περίπτωση αυτή, είναι αρκετό η ενέργεια της ακτινοβολίας των φωτονίων  $h\nu$  να είναι μεγαλύτερη του  $\Phi_B$  [2].

## 2.6 Ωμικές επαφές

Η τεχνολογία κατασκευής ωμικών επαφών σε ημιαγωγίμους κρυστάλλους είναι στενά συνδεδεμένη με τη θεωρία των διόδων Schottky. Μια ωμική επαφή είναι μια ένωση μετάλλου-ημιαγωγού η οποία δεν περιορίζει την ροή του ρεύματος. Στις ωμικές επαφές η ροή του ρεύματος περιορίζεται κατά κύριο λόγο από την αντίσταση του ημιαγωγού εκτός της περιοχής της ένωσης παρά από τα εμπόδια που προβάλλονται στην θερμική εκπομπή των φορέων υπεράνω ενός φράγματος δυναμικού στην ένωση. Στην περίπτωση της διόδου Schottky, η χαρακτηριστική I-V καθοριζόταν από το ρυθμό της θερμιονικής εκπομπής των φορέων δια μέσου της ένωσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι, όταν αναφερόμαστε σε μια ωμική επαφή, δεν εννοούμε ότι πρέπει απαραίτητα να χαρακτηρίζεται από μια απολύτως γραμμική χαρακτηριστική I-V αλλά εννοούμε απλώς ότι η επαφή δεν περιορίζει τη ροή του ρεύματος.

Στο Σχήμα 2.10 απεικονίζεται η δημιουργία μιας ωμικής επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου-n. Το έργο εξόδου του μετάλλου,  $\Phi_m$ , είναι μικρότερο από την ηλεκτροσυγγένεια,  $X_s$ . Υπάρχουν περισσότερα ενεργά ηλεκτρόνια στο μέταλλο παρά στη ζώνη αγωγιμότητας, γεγονός που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια θα μεταβούν, χάρη στο φαινόμενο σήραγγας, στον ημιαγωγό αναζητώντας χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3-10, καταλαμβάνουν τις στάθμες γύρω από το  $E_c$ . Με τον τρόπο αυτό στην περιοχή της ένωσης συσσωρεύονται πολλά ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Όταν τα συσσωρευμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού εμποδίζουν την περαιτέρω συσσώρευση ηλεκτρονίων, τότε έχει επιτευχθεί ισορροπία. Εναλλακτικά μπορούμε να πούμε ότι, ισορροπία αποκαθίσταται όταν το επίπεδο Fermi είναι ενιαίο σε όλο το σύστημα.



**Σχήμα 2.10** Όταν ένα μέταλλο έρχεται σε επαφή με τον ημιαγωγό τύπου-n με μεγαλύτερο έργο εξόδου, τότε η ένωση που δημιουργείται είναι μια ωμική επαφή, η οποία δεν περιορίζει την ροή του ρεύματος.

Η περιοχή του ημιαγωγού που βρίσκεται κοντά στην επαφή, και στην οποία υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, ονομάζεται περιοχή συσσώρευσης. Για να δείξουμε την αύξηση του  $n$  σχεδιάζουμε τις ενεργειακές ζώνες των ημιαγωγών καμπυλωμένες προς τα κάτω, ελαττώνοντας έτσι το μέγεθος  $E_c - E_{fn}$ , και αυξάνοντας το  $n$ . Από τη μεταλλική μέχρι την ημιαγωγίμη πλευρά, υπάρχουν συνέχεια ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Αντίθετα, η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος της διόδου Schottky διαχωρίζει πλήρως τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του μετάλλου από αυτά του ημιαγωγού. Στο Σχήμα 2.10 μπορούμε να δούμε ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας που βρίσκονται στις δύο πλευρές της επαφής έχουν περίπου την ίδια δυναμική ενέργεια. Έτσι, όταν, υπό την επίδραση ενός πεδίου, διασχίζουν την επαφή, είτε τη διασχίζουν προς το μέταλλο είτε προς τον ημιαγωγό, δεν είναι αναγκασμένα να υπερπηδήσουν κάποιο φράγμα δυναμικού.

Τα επιπλέον ηλεκτρόνια στην περιοχή συσσώρευσης αυξάνουν την αγωγιμότητα της περιοχής αυτής του ημιαγωγού. Όταν στην διάταξη εφαρμοσθεί μια τάση, τότε η πτώση τάσης λαμβάνει χώρα στην περιοχή υψηλής αντίστασης, δηλαδή στην ημιαγωγίμη περιοχή. Το μέταλλο και η περιοχή συσσώρευσης έχουν υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε σχέση με το σώμα του ημιαγωγού. Επομένως, το ρεύμα καθορίζεται από την αντίσταση του κυρίως υποστρώματος του ημιαγωγού. Η πυκνότητα ρεύματος θα δίνεται από τη μαθηματική σχέση  $J = \sigma E$ , όπου  $\sigma$  είναι η αγωγιμότητα όγκου του ημιαγωγού και  $E$  το εφαρμοζόμενο πεδίο στην περιοχή αυτή [2].





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

### 3.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται συνήθως σε μεγάλους θερμοηλεκτρικούς και υδροηλεκτρικούς σταθμούς, ισχύος δεκάδων, εκατοντάδων ή χιλιάδων MW, που καταναλώνουν πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κάρβουνο ή ουράνιο και άλλα σχάσιμα υλικά ή χρησιμοποιούν υδατοπτώσεις. Όλες όμως αυτές οι ενεργειακές πηγές έχουν περιορισμένες σχετικά προοπτικές, αφού τα συμβατικά και τα πυρηνικά καύσιμα εξαντλούνται βαθμιαία αλλά και η υδραυλική ενέργεια είναι ποσοτικά καθορισμένη και γεωγραφικά εντοπισμένη. Είναι επομένως φανερό η ύπαρξη ενός ενεργειακού προβλήματος, τουλάχιστον ως προς τη μελλοντική αντιμετώπιση των αναγκών της ανθρωπότητας σε ηλεκτρισμό.

Στις εναλλακτικές πηγές περιλαμβάνονται η ενέργεια των ανέμων, των κυμάτων ή ακόμα και των σεισμών, η ηλιακή ενέργεια, η γεωθερμία, η θερμότητα των ωκεανών, η καύση φυτικών προϊόντων ή οργανικών αποβλήτων και άλλες πολλές. Από αυτές άλλες βρίσκονται στο στάδιο των πρακτικών εφαρμογών, άλλες σε ανάπτυξη και άλλες έχουν περιοριστεί σε ερευνητικές μελέτες.

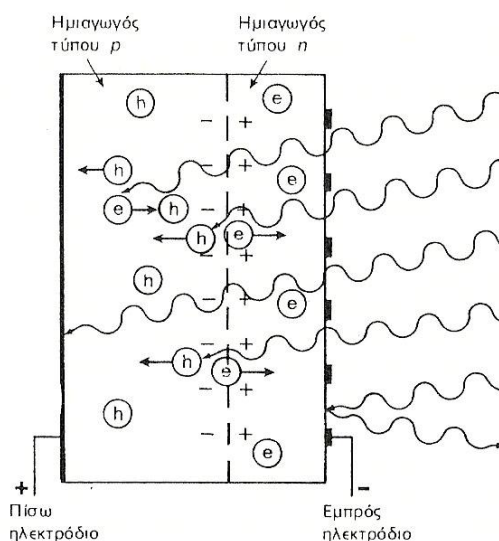
Μια από τις σημαντικότερες πηγές ενέργειας, που φαίνεται να συνδυάζει ιδανικά τις απαιτήσεις για νέες ενεργειακές εφαρμογές, και που η ενδεχόμενη αξιοποίηση της βρήκε ανεπιφύλακτη αποδοχή στη διεθνή κοινή γνώμη, είναι η ηλιακή ακτινοβολία. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε σημαντική κλίμακα, και παρουσιάζει απεριόριστες μελλοντικές προοπτικές, για την παραγωγή θερμότητας με σκοπό την θέρμανση του νερού. Το ενδιαφέρον για την ηλιακή ενέργεια εντάθηκε όταν χάρη στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, διαπιστώθηκε η πρακτική δυνατότητα της εύκολης, άμεσης και αποδοτικής μετατροπής της σε ηλεκτρική ενέργεια, με την κατασκευή φωτοβολταϊκών γεννητριών.

Τα κύρια στοιχεία των φωτοβολταϊκών γεννητριών και η καρδιά κάθε φωτοβολταϊκού συστήματος μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια είναι τα *φωτοβολταϊκά στοιχεία*, δηλαδή δίοδοι ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, που καθώς δέχονται στην επιφάνεια τους την ηλιακή ακτινοβολία, εκδηλώνουν μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην εμπρός και πίσω όψη τους. Ανάλογα με το υλικό κατασκευής του και την ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται, ένα ηλιακό στοιχείο μπορεί να δώσει τάση μέχρι 0.5-1.0V και πυκνότητα ρεύματος

μέχρι  $20\text{-}40\text{mA/cm}^2$  της επιφάνειάς του. Η παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου ανάγεται στο μακρινό έτος 1839. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι σταθμοί στην εξέλιξη των φωτοβολταϊκών σταθμών ηλεκτρικής ενέργειας.

### 3.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα ηλιακά στοιχεία είναι δίοδοι με τη μορφή ενός δίσκου, που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Δημιουργείται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολία, μια περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντίθετου προσήμου) μπορεί να βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p-n οπότε θα δεχτούν την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου Σχήμα 3.1.



**Σχήμα 3.1** Ο μηχανισμός της εκδήλωσης του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο. Τα φωτόνια της ακτινοβολίας, που δέχεται το στοιχείο στην εμπρόσθια όψη, τύπου n στο παράδειγμα του σχήματος, παράγουν ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). Ένα μέρος από τους φορείς αυτούς διαχωρίζεται με την επίδραση του ενσωματωμένου πεδίου της διόδου και εκτρέπεται προς τα εμπρός (τα ελεύθερα  $e^-$ ) ή προς τα πίσω (οι οπές  $h^+$ ), δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου. Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και

εξαφανίζονται. Επίσης ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου, ενώ ένα άλλο μέρος της διέρχεται από το στοιχείο χωρίς να απορροφηθεί, μέχρι να συναντήσει το πίσω ηλεκτρόδιο.

Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου  $n$  και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου  $p$ , με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μία διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου.

Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Η αποδοτική λειτουργία των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στηρίζεται στην πρακτική εκμετάλλευση του παραπάνω φαινομένου. Εκτός από τις προσμίξεις των τμημάτων  $p$  και  $n$  μίας ομοένωσης, δηλαδή υλικού από το ίδιο βασικά ημιαγωγό, το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση ενός ηλιακού στοιχείου, αλλά και κάθε φωτοβολταϊκής διάταξης, μπορεί να προέρχεται επίσης και από διόδους άλλων ειδών. Όπως για παράδειγμα από διόδους ετεροενώσεων  $p$ - $n$  διαφορετικών στοιχείων ή από διόδους Schottky.

### **3.3 Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία.**

Στα φωτοβολταϊκά κύτταρα δεν είναι δυνατή η μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται στην επιφάνεια τους. Ένα μέρος από την ακτινοβολία ανακλάται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον. Στη συνέχεια, από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό, προφανώς δεν μπορεί να απορροφηθεί το μέρος εκείνο που αποτελείται από φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Για τα φωτόνια αυτά, ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται ως διαφανές σώμα. Έτσι, η αντίστοιχη ακτινοβολία διαπερνά χωρίς απορρόφηση το ημιαγωγίμο υλικό του στοιχείου και απορροφάται τελικά στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να το θερμάνει. Αλλά και από τα φωτόνια που απορροφά ο ημιαγωγός, μόνο το μέρος εκείνο της ενέργειας τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο συμβάλλει στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το υπόλοιπο μεταφέρεται, σαν κινητική ενέργεια, στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε

από τον δεσμό, και τελικά μετατρέπεται επίσης σε θερμότητα. Όπως θα αναλυθεί και ακολούθως, η αύξηση της θερμοκρασίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων επιδρά αρνητικά στην απόδοσή τους.

Η ενέργεια ενός φωτονίου  $E$  συνδέεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας  $\nu$  και με το μήκος κύματος  $\lambda$  με τις σχέσεις:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

$h$ : η σταθερά δράσης του Planck ( $h = 6,3 \times 10^{-34} \text{ Js}$ )

$c$ : είναι η ταχύτητα του φωτός ( $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ).

Επομένως αν το ενεργειακό διάκενο είναι σε μονάδες ηλεκτρονιοβόλτ (eV) και το μήκος κύματος σε μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ), τότε το μέγιστο χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας σε έναν ημιαγωγό, ενεργειακού διακένου  $E_g$ , θα είναι:

$$\lambda_g = \frac{1,238}{E_g} \quad (3.2)$$

Αν θεωρήσουμε ότι στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού διεισδύει μια μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας από όμοια φωτόνια ενέργειας  $h\nu$ , που έχει ροή (ή ένταση ή πυκνότητα ισχύος) ίση με  $H$  μονάδες ισχύος ανά μονάδα επιφανείας, η ροή των φωτονίων ( $\Phi$ ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου είναι:

$$\Phi = \frac{H}{h\nu} = \frac{H \cdot \lambda}{hc} \quad (3.3)$$

Βλέπουμε, όπως άλλωστε είναι αυτονόητο, ότι για σταθερά  $H$ , η ροή  $\Phi$  είναι αντίστροφα ανάλογα με την ενέργεια του φωτονίου, ενώ αυξάνει γραμμικά με το  $\lambda$ .

Συμβολίζουμε στη συνέχεια με  $\Phi_0$  την αρχική τιμή της ροής φωτονίων στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού, με  $x$  την απόσταση που διανύει η ακτινοβολία μέσα στον ημιαγωγό, αρχίζοντας από την επιφάνειά του, και με  $\Phi(x)$  την τιμή της ροής των φωτονίων στο βάθος αυτό. Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων, που είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα για τη χρησιμοποίηση του ημιαγωγού ως υλικού κατασκευής ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, θα δίνεται από το ρυθμό της μεταβολής της  $\Phi$  με την αύξηση της απόστασης που διανύει η ακτινοβολία. Ο ρυθμός αυτός έχει αρνητική τιμή, αφού η  $\Phi$  μειώνεται με την αύξηση

του  $x$ , και είναι προφανώς αναλόγως με τη συγκεκριμένη τιμή της  $\Phi$  στο βάθος  $x$ , δηλαδή με τη  $\Phi(x)$ . Ισχύει λοιπόν:

$$\frac{-d\Phi}{dx} = \alpha\Phi(x) \quad (3.4)$$

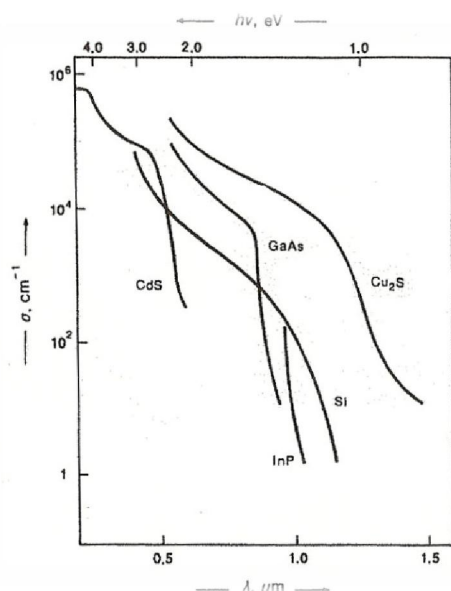
$\alpha$ : σταθερά που ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης

Με δεδομένο ότι για  $x=0$  η  $\Phi(x)$  παίρνει την τιμή  $\Phi_0$ , η λύση της διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.5)$$

Συμπεραίνουμε ότι ο ρυθμός απορρόφησης των φωτονίων, επομένως και της δημιουργίας των φορέων από την ακτινοβολία που δέχεται ο ημιαγωγός, είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια του και εξασθενίζει εκθετικά με την απόσταση αυτή.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2 η τιμή του συντελεστή απορρόφησης, μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, μηδενίζεται όταν το  $\lambda$  υπερβαίνει το  $\lambda_g$  του ημιαγωγού, αφού για αυτά τα μήκη κύματος δεν πραγματοποιείται καμία απορρόφηση φωτονίων. Αντίθετα, παίρνει μεγάλες τιμές προς την πλευρά των μικρών μήκων κύματος, που σημαίνει ότι η απορρόφηση πρακτικά όλων των αντιστοιχών φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



**Σχήμα 3.2** Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ή την ενέργεια των φωτονίων ( $h\nu$ ) της ακτινοβολίας για τους κυριότερους ημιαγωγούς των φωτοβολταϊκών διατάξεων

### 3.4 Η δημιουργία φωτορεύματος

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται μία κατάλληλη ακτινοβολία, διεγείρεται παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρρευμα  $I_{\Phi}$ , που η τιμή του θα είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Τότε, για την πυκνότητα του φωτορεύματος ισχύει η σχέση:

$$I_{\Phi} = eg(L_n + L_p) \quad (3.6)$$

$e$ : το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

$g$ : ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας

$L_n, L_p$ : είναι τα μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα.

Ένα μέγεθος αρκετά χρήσιμο για τον υπολογισμό του φωτορεύματος είναι η φασματική απόκλιση  $S$ , που ορίζεται ως το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε σχέση με τη φωτονική ροή  $\Phi$ , δηλαδή με το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου. Για ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda$ , η φασματική απόκλιση  $S(\lambda)$  θα είναι:

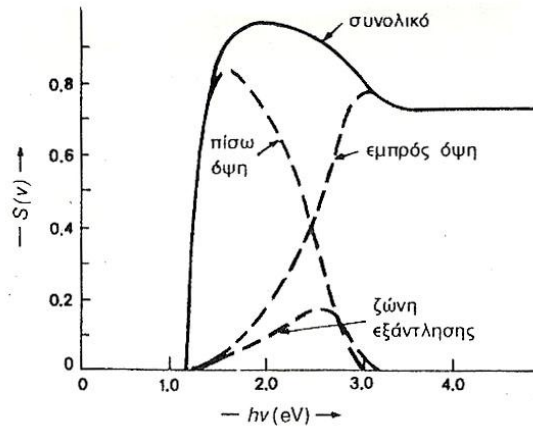
$$S(\lambda) = \frac{I_{\Phi}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} \quad (3.7)$$

$\Phi(\lambda)$ : το πλήθος των φωτονίων με ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος από  $\lambda$  μέχρι και  $\lambda+d\lambda$

Επομένως το συνολικό φωτόρρευμα του στοιχείου, όταν δέχεται πολυχρωματική ακτινοβολία, θα είναι:

$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (3.8)$$

Η τιμή της φασματικής απόκρισης και συνεπώς του φωτορεύματος ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, εξαρτάται από πολλούς κατασκευαστικούς παράγοντες, όπως ο συντελεστής απορρόφησης και το πάχος του ημιαγωγού και το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων. Στο Σχήμα 3.3 δείχνεται η μεταβολή της φασματικής απόκρισης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου του εμπορίου, σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται.



**Σχήμα 3.3** Η μεταβολή της φασματικής απόκρισης  $S(\nu)$  σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας, στις 3 περιοχές ενός φωτοβολταϊκού ηλιακού στοιχείου πυριτίου: έμπορος όψη τύπου n, ζώνη εξάντλησης, και πίσω όψη τύπου p.

Όταν το ποσοστό της ακτινοβολίας που ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου δεν είναι αμελητέο, η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) [1 - R(\lambda)] \Phi(\lambda) d\lambda \quad (3.9)$$

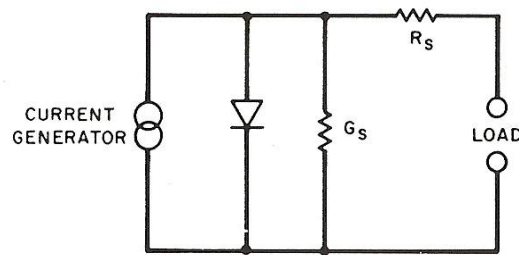
$R(\lambda)$ : ο δείκτης ανάκλασης για την ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda$ .

### 3.5 Ισοδύναμο Κύκλωμα Φωτοβολταϊκού στοιχείου

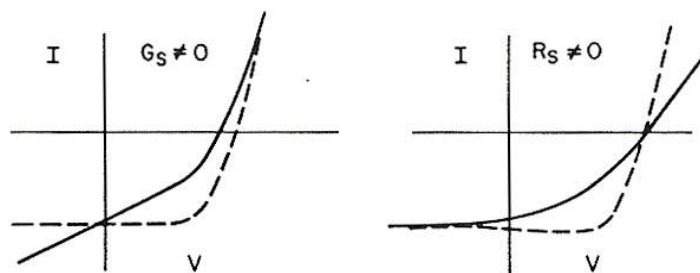
Σε ένα πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο τα δεδομένα που έχουν ενδιαφέρον είναι οι τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης ( $I_{sc}$ -short circuit), της τάσης ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ -open circuit), του συντελεστή πλήρωσης (FF-fill factor), και φυσικά ο συντελεστής απόδοσης. Κατά κύριο λόγο, ο πραγματικός συντελεστής απόδοσης είναι κατά πολύ μικρότερος από ότι ο θεωρητικός. Ακόμη σε συνδυασμό με τα παραπάνω δεδομένα σημαντικό ρόλο παίζει και η χαρακτηριστική I-V χωρίς και με ακτινοβολία του υλικού. Τα μεγέθη αυτά δεν θα αναλυθούν περαιτέρω στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Το ισοδύναμο κύκλωμα για ένα μη ιδανικό στοιχείο είναι αυτό του Σχήματος 3.4, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις  $R_s$  (series resistance) που παρεμβάλλεται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο εμπρός επιφανειακό στρώμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Ακόμα επειδή η αντίσταση διαμέσου της διόδου δεν έχει άπειρη τιμή, αφού λόγω επίσης αναπόφευκτων κατασκευαστικών

ελαττωμάτων γίνονται διαρροές ρεύματος, το ισοδύναμο κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση  $R_{sh}$  η οποία ισούται με το ανάστροφο της αγωγιμότητας  $G_s$  (Shunt resistance- Shunt conductance). Οι επιπτώσεις των αντιστάσεων αυτών στη I-V χαρακτηριστική παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5 που ακολουθεί.



**Σχήμα 3.4** Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς  $R_s$ , καθώς και τις παράλληλες αγωγιμότητες  $G_s$ .



**Σχήμα 3.5** Χαρακτηριστικές I-V που δείχνουν την επίδραση της αγωγιμότητας  $G_s$ , και της αντίστασης  $R_s$ , που προκαλούν μείωση του συντελεστή πλήρωσης σε σχέση με το ιδανικό στοιχείο.

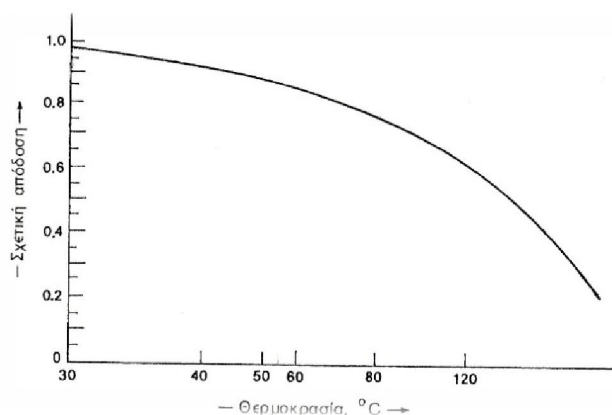
Ένας ακόμα παράγοντας που επιδρά αρνητικά στην απόδοση των φωτοβολταϊκών είναι η *θερμοκρασία*. Με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλείται αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι εκδηλώνεται ισχυρότερο ρεύμα διαρροής διαμέσου της διόδου, που συνεπάγεται μείωση της  $V_{oc}$  και του FF. Αν ο συντελεστής απόδοσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου με μια θερμοκρασία αναφοράς είναι  $n$ , η τιμή του σε διαφορετική θερμοκρασία  $\theta$  θα είναι:

$$n_{\theta} = n \times \sigma_{\theta} \quad (3.10)$$

$\sigma_{\theta}$ : αδιάστατος συντελεστής της θερμοκρασιακής διόρθωσης της απόδοσης.



Στη θερμοκρασία αναφοράς, ο  $\sigma_0$  είναι ίσος με τη μονάδα, και μειώνεται κατά περίπου 0,005 ανά βαθμό αύξησης της θερμοκρασίας, για τα συνηθισμένα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου του εμπορίου. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η σχέση απόδοσης-θερμοκρασίας.



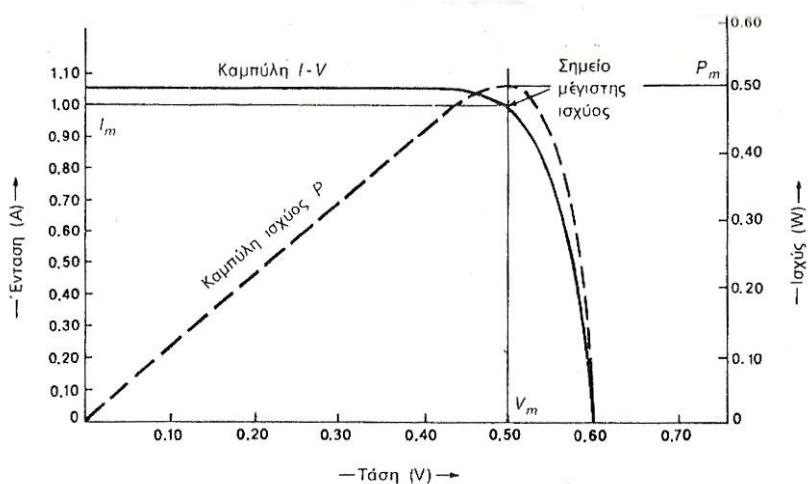
**Σχήμα 3.6** Τυπική απόκλιση της μεταβολής της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία τους. Η κλίμακα του άξονα των τεταμένων δίνει το ποσοστό της απόδοσης του στοιχείου σε σχέση με την απόδοση του στη συμβατική θερμοκρασία 20°C. Η κλίμακα της θερμοκρασίας στον άξονα των τεταμένων είναι λογαριθμική.

### 3.6 Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου

Ως πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας το φωτοβολταϊκό στοιχείο έχει μια αρκετά ασυνήθιστη συμπεριφορά. Δηλαδή σε αντίθεση με τις περισσότερες κοινές ηλεκτρικές πηγές (συσσωρευτές, ξηρά στοιχεία, ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη, μεγάλα δίκτυα διανομής), οι οποίες διατηρούν την τάση περίπου σταθερή στην κανονικής τους λειτουργία, η τάση των φωτοβολταϊκών στοιχείων μεταβάλλεται ριζικά (και μη γραμμικά) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος που παρέχουν στο κύκλωμα, έστω και αν η ακτινοβολία που δέχονται παραμένει σταθερή.

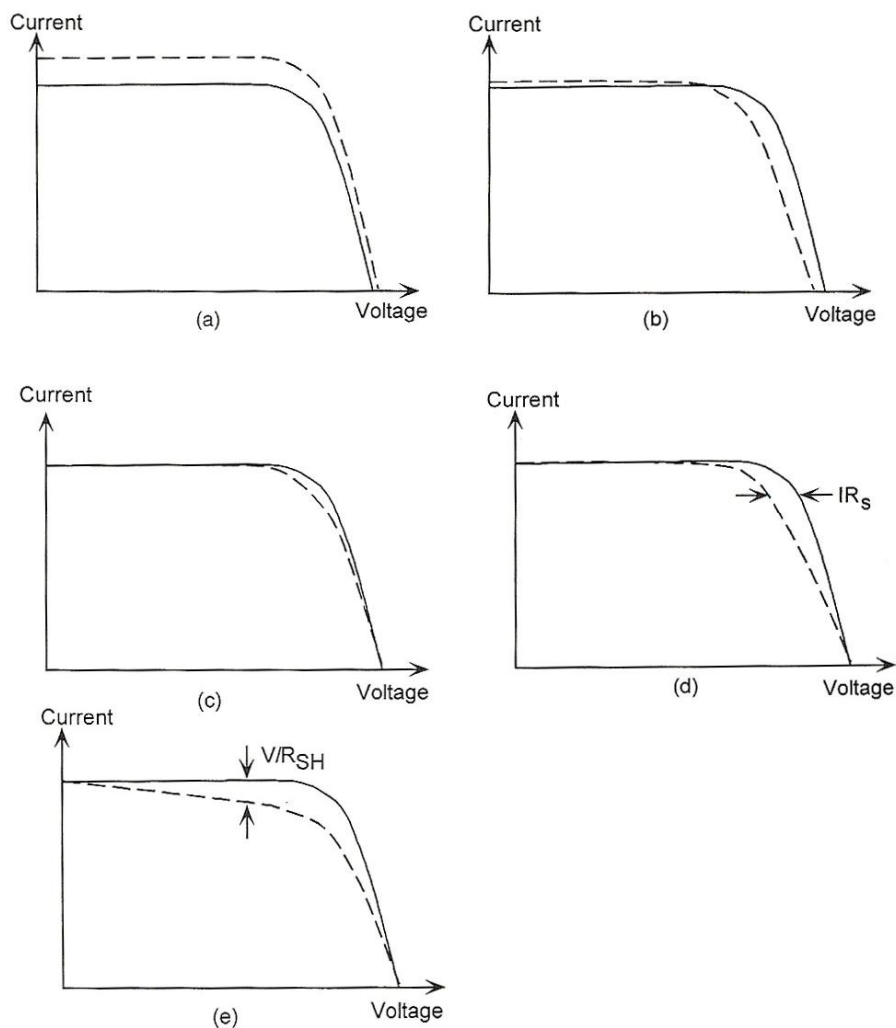
Στην κατάσταση βραχυκύκλωσης, η ένταση του ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή  $I_{sc}$ , ενώ η τάση θα μηδενιστεί. Αντίθετα, όταν η τιμή της αντίστασης τείνει στο άπειρο, δηλαδή στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση, μηδενίζεται η ένταση του ρεύματος αλλά η τάση παίρνει την οριακή τιμή  $V_{oc}$ . Επομένως, στη βραχυκυκλωμένη και στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση η ηλεκτρική ισχύς που παράγει το στοιχείο ( $P=IV$ ) είναι μηδενική, αφού αντίστοιχα είναι μηδενική η τάση, στην πρώτη περίπτωση, και η ένταση του ρεύματος στη δεύτερη περίπτωση.

Για σταθερές συνθήκες ακτινοβολίας αλλά μεταβαλλόμενες τιμές της αντίστασης φορτίου, ανάμεσα στις παραπάνω ακραίες καταστάσεις, η τάση και η ένταση του ρεύματος παίρνουν ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Παράλληλα μεταβάλλεται ομαλά και η ισχύς που παράγει το στοιχείο, με μέγιστη  $P_m$  σε ένα ορισμένο ζεύγος τιμών τάσης  $V_m$  και έντασης  $I_m$ . Το ζεύγος αυτό καθορίζει, σε σχέση με το ζεύγος των τιμών  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , τον συντελεστή απόδοσης του στοιχείου. Επομένως είναι πολύ σημαντικό η αντίσταση του κυκλώματος που τροφοδοτείται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο να έχει κατάλληλη τιμή, ώστε στις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας να παράγεται από το στοιχείο η μεγαλύτερη δυνατή ηλεκτρική ισχύς.



**Σχήμα 3.7** Η συνεχής καμπύλη δείχνει ένα παράδειγμα της μεταβολής της τάσης (V) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος (I) που παράγει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου, σε συνθήκες σταθερής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας, και για μεταβαλλόμενη αντίσταση του κυκλώματος από μηδέν (όπου  $V=0$ ) μέχρι άπειρη (όπου  $I=0$ ). Η ασυνεχής καμπύλη δείχνει την αντίστοιχη μεταβολή της ηλεκτρικής ισχύος που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο (η κλίμακα της ισχύος είναι στον δεξιό άξονα του διαγράμματος).  $V_m$ , και  $I_m$  είναι η τάση και η ένταση που αντιστοιχούν στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ  $P_m$ .

Στο Σχήμα 3.8 φαίνονται οι μεταβολές των χαρακτηριστικών I-V σε περίπτωση αυξημένης πρόσπτωσης ηλιακής ακτινοβολίας, αυξημένης θερμοκρασίας του στοιχείου, αυξημένου συντελεστή ποιότητας, αυξημένης αντίστασης σειράς  $R_s$ , και μειωμένης παράλληλης αντίστασης  $R_{sh}$  ( $=1/G_s$ ).



**Σχήμα 3.8** Αλλαγή της χαρακτηριστικής I-V σε σχέση με (a) αυξημένη πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας, (b) αυξημένη θερμοκρασία στοιχείου, (c) αυξημένος συντελεστής ποιότητας, (d) αυξημένα αντίσταση σειράς  $R_s$ , (e) μειωμένη παράλληλη αντίσταση  $R_{sh}$ .

### 3.7 Συγκρότηση Φωτοβολταϊκού συστήματος

Θα κλείσουμε το κεφάλαιο αυτό αναφέροντας περιληπτικά τη συγκρότηση ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος, το οποίο αποτελεί τη συνηθέστερη και πληρέστερη εφαρμογή της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Εγκαταστάσεις, δηλαδή, που λειτουργούν αυτοδύναμα για την τροφοδότηση καθορισμένων καταναλώσεων, χωρίς να συνδέονται με μεγάλα ηλεκτρικά δίκτυα διανομής, από τα οποία θα μπορούσαν να

αντλούν συμπληρωματική ηλεκτρική ενέργεια ή να στέλνουν την ενδεχόμενη περίσσεια της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.

Το βασικό συστατικό ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος είναι η φωτοβολταϊκή γεννήτρια, στους ηλιακούς συλλέκτες της οποίας γίνεται η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική.

Ένα τέτοιο σύστημα συνήθως περιλαμβάνει συσσωρευτές για την αποθήκευση της περίσσειας της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να χρησιμοποιηθεί όταν η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι ανεπαρκής ή ανύπαρκτη, διατάξεις για τη ρύθμιση και μετατροπή της τάσης και τη ρύθμιση της ισχύος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να αυξηθεί η απόδοση του συστήματος, άλλες διατάξεις προστασίας και ελέγχου και, συχνά, μια βοηθητική γεννήτρια, συνήθως ένα ηλεκτροπαραγωγό ζεύγος που να λειτουργεί με καύση βενζίνης ή πετρελαίου ντίζελ για την αντιμετώπιση εκτάκτων περιστάσεων.

Συμπερασματικά, η μελέτη και ο σχεδιασμός ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος στοχεύει στον βέλτιστο συσχετισμό των προβλέψεων για τα μεγέθη της ηλεκτρικής ζήτησης από το σύστημα και της ηλιακής ακτινοβολίας που θα δέχονται οι συλλέκτες του. Δηλαδή, επιδιώκεται η αποφυγή των υπερβολικών δαπανών που θα συνεπάγονταν ο υπερεκτιμημένος σχεδιασμός του συστήματος. Για τον προκαταρκτικό σχεδιασμό ενός αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος απαιτείται η ύπαρξη μιας καλής εκτίμησης της ζήτησης που πρέπει να ικανοποιήσει και μιας αξιόπιστης πληροφόρησης σχετικά με την ένταση και την διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην περιοχή. Στην περίπτωση που το σύστημα σχεδιάζεται για να λειτουργεί ολόκληρη τη διάρκεια του έτους, τα μεγέθη των συλλεκτών και των άλλων συστατικών και διατάξεων προσαρμόζονται στις συνθήκες του μήνα με τη μικρότερη ηλιακή ακτινοβολία και ακολουθεί διερεύνηση για τον έλεγχο της επάρκειάς τους στους υπόλοιπους μήνες του έτους [3].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ηλεκτρολυτικές Μέθοδοι Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων CdSe σε Υπόστρωμα Νικελίου

Η πρώτη ύλη για την βιομηχανία ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών υλικών παρέχεται από τις τεχνολογίες ανάπτυξης ημιαγωγικών κρυστάλλων. Ιδιαίτερα σημαντική για την παραγωγή ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων, κρίθηκε η ανάπτυξη των τεχνολογιών απόθεσης των ημιαγωγών σε κατάλληλα υποστρώματα, καθώς και η ανάπτυξη των διεργασιών εμπλουτισμού τους με προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών. Μεγάλο πλεονέκτημα των τεχνολογιών απόθεσης είναι η πολύ μεγάλη ποικιλία των υλικών που μπορούν να παρασκευαστούν, με εξέχουσας σημασίας εφαρμογή την παρασκευή πολυκρυσταλλικών υμενίων ημιαγωγών, των οποίων οι επιφανειακές ιδιότητες χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στον τομέα της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της εφαρμογής τεχνολογιών εναπόθεσης είναι πέρα από τη μεγάλη ποικιλία των υλικών που μπορούν να παρασκευαστούν, η ευκολία ρύθμισης της κρυσταλλικής δομής και των ιδιοτήτων τους, καθώς και η δυνατότητα παραγωγής πολυκρυσταλλικών και άμορφων υλικών. Ο μεγάλος αριθμός των μεθόδων και των τεχνικών εναπόθεσης προσφέρει πολλές δυνατότητες επιλογής, ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα, της κάθε περίπτωσης. Μια από τις διαδικασίες αυτές είναι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση. Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση είναι μια διαδικασία παραγωγής λεπτού επιστρώματος, συνήθως μεταλλικής, πάνω σε μία επιφάνεια άλλου υλικού (υποστρώματος) με την χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Η εναπόθεση του μεταλλικού στρώματος επιτυγχάνεται φορτίζοντας αρνητικά το προς επίστρωση υλικό και βυθίζοντας το σε διάλυμα που περιέχει άλας του προς εναπόθεση μετάλλου (κάθοδος εντός ηλεκτρολυτικού κελιού). Τα μεταλλικά ιόντα του άλατος είναι φορτισμένα θετικά και συνεπώς έλκονται από το υλικό. Μόλις έρθουν σε επαφή με τον προς επίστρωση υλικό, τότε αυτό προσφέρει ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) για να εξουδετερώσει τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα.

Κάνοντας μια σύντομη ιστορική αναδρομή παρατηρούμε ότι, η ιστορία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης ξεκινάει από το 1800 περίπου. Ο Luigi Brugnatelli, καθηγητής πανεπιστημίου, θεωρείται ο πρώτος άνθρωπος που εφάρμοσε την διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Στη συνέχεια εφαρμόζοντας ηλεκτρική τάση μπόρεσε να πειραματιστεί με διάφορα διαλύματα. Μέχρι το 1805 είχε

πειραματιστεί αρκετά ώστε να εναποθέσει ένα λεπτό στρώμα χρυσού πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες.

Μέχρι το 1850 η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης είχε εφαρμογή σε μηχανικούς και εμπορικούς σκοπούς, με σημαντικές παράλληλες εξελίξεις στα τροφοδοτικά συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιούνταν έναντι των μπαταριών. Αργότερα, η χρήση όξινων λουτρών επέτρεψε την εφαρμογή της διαδικασίας για ένα ευρύτερο φάσμα εμπορικών κατασκευών.

## 4.1 Κάδμιο

Το κάδμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο Cd και ατομικό αριθμό 48. Το μέταλλο αυτό είναι χημικά παρόμοιο με τα δύο άλλα μέταλλα της ομάδας 12 του περιοδικού πίνακα, τον ψευδάργυρο και υδράργυρο. Το κάδμιο είναι ένα στοιχείο σχετικά άφθονο σε ποσότητα. Ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Friedrich Stromeyer ως μια πρόσμιξη του ψευδαργύρου, αλλά χρησιμοποιήθηκε σπάνια έως το 1940. Στις αρχές του 1990, το κάδμιο χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα προϊόντα και βιομηχανικές διαδικασίες.

Εμφανίζεται ως δευτερεύον συστατικό στα περισσότερα μεταλλεύματα ψευδαργύρου και ως εκ τούτου είναι ένα υποπροϊόν της παραγωγής ψευδαργύρου. Για μεγάλο χρονικό διάστημα χρησιμοποιήθηκε ως προστατευτική ουσία στην επιφάνεια του χάλυβα ενισχύοντας τον αντιδιαβρωτικά. Με εξαίρεση την χρήση του σε μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου και σε ηλιακούς συλλέκτες Τελλουριούχου Καδμίου, η χρήση του καδμίου τείνει να μειώνεται σε όλες τις άλλες εφαρμογές. Η μείωση αυτή οφείλεται στην υψηλή τοξικότητα του καδμίου, η οποία προκαλεί περιβαλλοντικές ανησυχίες καθώς και σε θέματα υγείας αφού είναι υπεύθυνο για την δημιουργία καρκινογενέσεων. Ακολουθούν ορισμένες από τις εφαρμογές του [4]:

**Μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd):** Το υπεροξείδιο του καδμίου χρησιμοποιείται ως ένα από τα κύρια συστατικά στις μπαταρίες νικελίου-καδμίου οι οποίες έχουν πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών στους σιδηροδρόμους, στην βιομηχανία αεροσκαφών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε περίπτωση ανάγκης. Σε καταναλωτικές εφαρμογές η χρήση του βρίσκεται στα κινητά τηλέφωνα, στους φορητούς υπολογιστές ακόμη και σε παιχνίδια. Οι μπαταρίες Ni – Cd είναι οικονομικές για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή πυκνότητα ενέργειας και έχουν

υψηλό κύκλο ζωής και εξαιρετική απόδοση τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις άλλες μπαταρίες.

**Χρωστικές ουσίες:** Θειούχο και σεληνιούχο κάδμιο χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες σε πλαστικά, κεραμικά, γυαλιά. Είναι γνωστά για την ικανότητά τους να αντέχουν σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση χωρίς να ξεθωριάζουν ή να παραμορφώνονται και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου η μακρόχρονη και μηχανική καταπόνηση είναι απαραίτητη.

**Επιστρώσεις Καδμίου:** Επιστρώσεις καδμίου χρησιμοποιούνται σε ατσάλι, αλουμίνιο και σε άλλους μη σιδηρούχους μεταλλικούς συνδέσμους για την προστασία των υλικών από την διάβρωση κυρίως από τα άλατα και τα αλκαλικά διαλύματα. Εφαρμογές τους σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές όπου απαιτείται αντιδιαβρωτική προστασία.

**Κράματα Καδμίου και Χρήσεις δευτερεύουσας σημασίας:** Τα κράματα καδμίου περιλαμβάνουν (α) κράματα με ηλεκτρική αγωγιμότητα, (β) κράματα με θερμική αγωγιμότητα (γ) κράματα επαφής σε ηλεκτρικές συσκευές. Άλλες εφαρμογές μικρότερης κλίμακος περιλαμβάνουν τελλουριούχο κάδμιο και θειούχο κάδμιο στα ηλιακά κύτταρα καθώς και άλλες ημιαγώγιμες ενώσεις καδμίου σε ποικιλία ηλεκτρονικών εφαρμογών.

## 4.2 Σελήνιο

Το σελήνιο είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 34, συμβολίζεται ως **Se** με ατομική μάζα 78.96 g/mol. Ανήκει στην περίοδο 4 και στην ομάδα VI A (ομάδα 16 με την σύγχρονη ονομασία) του περιοδικού πίνακα που σημαίνει ότι οι εσωτερικές του στιβάδες είναι συμπληρωμένες (κύρια ομάδα). Έχει ιδιότητες τόσο μετάλλων όσο και αμετάλλων και είναι ταξινομημένο ως μεταλλοειδές. Οι πολλές εμπορικές χρήσεις του εξαρτώνται από την ασυνήθιστη συμπεριφορά του να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα, όταν ακτινοβολείται με φως.

Χρησιμοποιείται ευρέως στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, φωτόμετρα, στα φωτοτυπικά μηχανήματα και σε άλλα ηλεκτρικά συστήματα. Ακόμη θειούχες ενώσεις σεληνιούχου καδμίου είναι πολύ σταθερά πιγμέντα και χρησιμοποιούνται ως χρωστική ουσία σε κεραμικά και γυαλιά. Έχει, επίσης, την ικανότητα να μειώνει την μεταφορά θερμότητας από τον ήλιο διαμέσου των υαλοπινάκων [5].

### 4.3 Σεληνιούχο Κάδμιο

Το σεληνιούχο κάδμιο είναι ένα στερεό, ημιαγώγιο υλικό, το οποίο αποτελείται από τα δύο στοιχεία σελήνιο και κάδμιο, όπως εξάλλου υποδηλοί και το όνομά του. Συμβολίζεται ως **CdSe** και ανήκει στην ομάδα των II-VI ημιαγωγών, ενώ εμφανίζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή. Η πυκνότητα του είναι  $5,816 \text{ gr/cm}^3$ . το ενεργειακό του διάκενο είναι  $1,74 \text{ eV}$  στους  $300 \text{ K}$ . Πολλές τρέχουσες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στα *νανοσωματίδια* και ιδιαίτερα στην ανάπτυξη ελεγχόμενων νανοσωματιδίων CdSe. Εξαιτίας του κατάλληλου ενεργειακού διακένου και της υψηλής φωτοευαισθησίας του στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές χαμηλού κόστους. Είναι ημιαγωγός τύπου n και δύσκολα είναι εφικτή η p-νόθευση, αν και έχει επιτευχθεί με άζωτο (nitrogen).

Το σεληνιούχο κάδμιο αναπτύχθηκε για χρήση στις οπτικο-ηλεκτρονικές συσκευές, διόδους laser και βιοϊατρικές απεικονίσεις. Έχουν δοκιμαστεί για χρήση σε υψηλής ποιότητας φωτοβολταϊκά στοιχεία. Σήμερα η μεγαλύτερη πρακτική χρησιμότητα του σεληνιούχου καδμίου απορρέει από τα νανοσωματίδια, σωματίδια δηλαδή με μέγεθος μικρότερο των  $100\text{nm}$  [6].

Μια εφαρμογή αρκετά διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια και η οποία σε ευρεία κλίμακα χρησιμοποιεί αποκλειστικά το σεληνιούχο κάδμιο είναι τα 'Quantum Dots'. Ως Quantum Dot ή κβαντικό σημείο ορίζεται αυστηρά μια κουκίδα σε μια έκταση αρκετών νανομέτρων, κατασκευασμένη από μεταλλικό ή ημιαγωγικό υλικό που περιγράφει ένα αντικείμενο σχεδόν μηδένικών διαστάσεων. Αυτά τα κβαντικά σημεία έχουν μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποθηκεύσουν ηλεκτρόνια για παράδειγμα, ή να μεταβάλλουν το χρώμα του φωτός. Το κβαντικό σημείο θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη ευκαμψία από άλλα φθορίζοντα υλικά, που το κάνει ικανό να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία πληροφορίας. Είναι φτιαγμένα από πολλά και διάφορα συστατικά όπως το σεληνιούχο κάδμιο.

Ουσιαστικά, λοιπόν, τα quantum dots είναι ημιαγώγιο σωματίδια της κλίμακας του νανόμετρου φτιαγμένα από σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), θειούχο κάδμιο (CdS) και τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) με μια αδρανή πολυμερική επένδυση. Το ημιαγώγιο υλικό που χρησιμοποιείται για τον πυρήνα επιλέγεται βάσει της εκπομπής μιας γκάμας μηκών κύματος που στοχεύουν: CdS για μπλε-UV, CdSe για το σύνολο του ορατού φάσματος. CdTe για το μακρινό ερυθρό και το κοντινό υπέρυθρο. Το



μέγεθος του σωματιδίου ορίζει το ακριβές χρώμα ενός δεδομένου κβαντικού σημείου. Η πολυμερής επένδυση προφυλάσσει τα κύτταρα από την τοξικότητα του καδμίου αλλά έχει και τη δυνατότητα να επιτεθεί κατά μιας σειράς στοχευτικών μορίων, περιλαμβανομένων των μονοκλωνικών αντισωμάτων που κατευθύνονται στους ειδικούς βιοκατασκευαστές όγκων. Εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους, τα κβαντικά σημεία μπορούν να λειτουργήσουν ως ειδικοί σημειωτές κυττάρων - ακόμα και μορίων - που δεν θα παρέμβουν στην κανονική εργασία ενός κυττάρου. Επιπλέον η διαθεσιμότητα κβαντικών κουκίδων διαφόρων χρωμάτων παρέχει ένα ισχυρό εργαλείο για την παρακολούθηση της δράσης πολλών κυττάρων και μορίων ταυτόχρονα.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι δημιουργίας των quantum dots. Σε γενικές γραμμές, προέρχονται από ανεπτυγμένες τεχνικές πάνω σε νανοκρυστάλλους που παράγονται από χημικές μεθόδους ή με εμφύτευση ιόντων ή μέσα σε νανοσυσκευές οι οποίες έχουν δημιουργηθεί με λιθογραφικές διαδικασίες.

Εφαρμογή βρίσκουν στους τομείς της πληροφορικής, της βιολογίας, της ηλεκτρονικής και των φωτοβολταϊκών συστημάτων, αφού είναι σε θέση να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα και να μειώσουν το κόστος των σημερινών φωτοβολταϊκών κυττάρων από πυρίτιο. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, σε πολλές περιοχές του κόσμου υπάρχει περιορισμός ή ακόμα και απαγόρευση στη χρήση βαρέων μετάλλων, με αποτέλεσμα όσα quantum dots είναι φτιαγμένα από κάδμιο να είναι ακατάλληλα για οικιακή χρήση. Ως αποτέλεσμα γίνεται προσπάθεια προκειμένου να αναπτυχθεί μια σειρά νέων κβαντικών σημείων, απαλλαγμένων από βαρέα μέταλλα (CFQD-Cadmium Free Quantum Dots) η οποία θα έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα, ενώ οι οπτικές ιδιότητες θα παραμένουν παρεμφερείς με αυτές των κβαντικών σημείων CdSe.

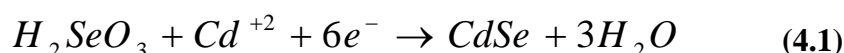
#### **4.4 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου**

Η πρώτη ηλεκτρολυτική απόθεση σεληνιούχου καδμίου έγινε το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές. Το λουτρό που χρησιμοποίησαν ήταν όξινο υδατικό διάλυμα με pH=0, και περιείχε θειϊκό κάδμιο ( $CdSO_4$ ) και σεληνιώδες οξύ ( $H_2SeO_3$ ) σε θερμοκρασία 20°C. Ως υπόστρωμα (substrate) χρησιμοποίησαν χαλκό (Cu) και μόλυβδο (Pb) και τα αποθέματα παρουσίαζαν n ή p αγωγιμότητα ανάλογα με την σύσταση του Cd:Se.

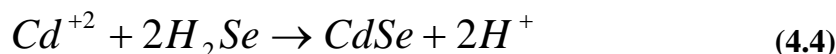
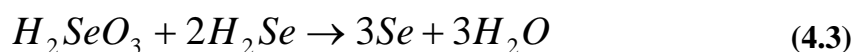
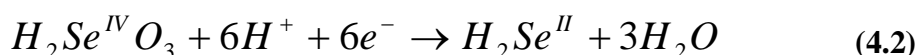
Αργότερα, το 1976, οι Hodes et. Al. υπέβαλλαν ημιαγωγία φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε θερμική κατεργασία μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα για την απομάκρυνση της περίσσειας σεληνίου και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο (Photo-electrochemical cell-PEC) χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα αφού ο συντελεστής πλήρωσης ήταν χαμηλός (FF=0.3).

Το 1976, οι Miller et. al. κατάφεραν να παρασκευάσουν σεληνιούχο κάδμιο από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα  $Se^{-2}$ . Κατά τη μέθοδο όμως αυτή, υπήρχε πρόβλημα στη μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού ηλεκτρολυτικού φιλμ. Με αυτή τη μέθοδο, η απόδοση των φιλμ CdSe δεν ξεπερνά το 0,6%. Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο παρασκευής σεληνιούχου καδμίου, οι Murthy και Reddy, αύξησαν την απόδοση των φιλμ σε 0,9%.

Η καθοδική απόθεση σεληνιούχου καδμίου στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων του καδμίου  $Cd^{+2}$ , σε τέτοιες συνθήκες ώστε να συναποτίθενται και τα δύο. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί το σεληνιώδες οξύ, η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού είναι:



Ο μηχανισμός αυτός της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης, μελετήθηκε από τους Skyllas-Kazacos- Miller σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου και σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου-δακτυλίου. Σύμφωνα με αυτούς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

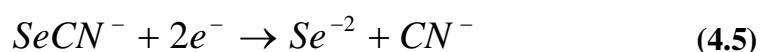


Το στοιχειακό σεληνίο στην εξίσωση (4.3), παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της εξίσωσης (4.2). Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιώδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση του

σεληνιούχου καδμίου σε όξινα διαλύματα ( $HCl$ ,  $CdCl_2$ ,  $SeO_2$ ) έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι οδηγεί σε άμορφα αποθέματα.

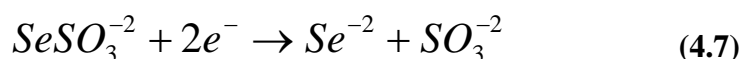
Αργότερα, οι Houston et. al., βελτίωσαν χημικά τα υποστρώματα και διερευνώντας το δυναμικό απόθεσης με ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτροαπόθεση, κατάφεραν να παράγουν ημιαγώγιμα φιλμ σεληνιούχου καδμίου σε φωτοχημικό κελί, με απόδοση έως 4,2 % . Οι Chandra και Panday, ερεύνησαν την καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου και προσδιόρισαν την αξία του οξειδίου του σεληνίου ( $SeO_2$ ) στο λουτρό, καθώς και τη σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες που ανταπτύσσονται στα ημιαγώγιμα φιλμ.

Μια άλλη τεχνική παρασκευής ημιαγώγιμων φιλμ, προτάθηκε από τους Skyllas-Kazacos, οι οποίοι παρασκεύασαν φιλμ σεληνιούχου καδμίου και τελλουριούχου καδμίου ( $CdTe$ ), χρησιμοποιώντας λουτρά με ιόντα  $SeCN^-$  και  $TeCN^-$ , τα οποία προκύπτουν με τη διάλυση σεληνίου ή τελλουρίου σε πυκνό διάλυμα  $KCN$ . Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτήν τη μέθοδο είναι:



Σε αυτήν την τεχνική, αποφεύγεται η παρουσία των ιόντων  $Se^{+IV}$  υψηλού αριθμού οξείδωσης και η πιθανή αναγωγή τους σε  $Se$ . Ωστόσο, οι αποδόσεις των φιλμ σε φωτοχημικό κελί είναι πολύ χαμηλές (περίπου 0,2 %).

Προτάθηκε επίσης και μία άλλη μέθοδος από τους Kazacos και Miller, κατά την οποία χρησιμοποιούνται ιόντα  $SeSO_3^{-2}$ , πετυχαίνοντας με αυτόν τον τρόπο την απελευθέρωση ιόντων σεληνίου  $Se^{-2}$  σύμφωνα με την αντίδραση:



Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από τα κανονικά δυναμικά των εξισώσεων (4.6) και (4.7), υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό το γεγονός, αποφεύγεται με την προσθήκη συμπλόκου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των κατιόντων καδμίου και μετατοπίζοντας το κανονικό δυναμικό αναγωγής του καδμίου πιο ηλεκτραρνητικά. Οι αποδόσεις της τεχνικής αυτής σε PEC είναι 1 %. Με την βελτίωση που υπέστη από

τον Cocivera, η απόδοση έφτασε το 5,9 %, χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για την συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου.

Ο μηχανισμός της γαλβανοστατικής απόθεσης του σεληνιούχου καδμίου από όξινο διάλυμα θεικού καδμίου και οξειδίου του σεληνίου, καθώς και οι ιδιότητες και η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκαν από τους Tomkiewicz et al και οι αποδόσεις σε φωτοχημικό κελί έφτασαν το 5,5 %.

Οι Boudreau και Rauh προσδιόρισαν τις κατάλληλες περιοχές τιμών του ρεύματος για τη λήψη ομογενών αποθεμάτων σεληνιούχου καδμίου σε συνθήκες γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, ενώ διερεύνησαν επίσης την εξάρτηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δειγμάτων από το ρυθμό της ηλεκτροαπόθεσής τους. Η σταθερή πάντως ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης οδηγεί στη λήψη άμορφων επιστρωμάτων.

Οι Pandey et. al. παρασκεύασαν ημιαγώγιμα φιλμ CdSe με καθοδική ηλεκτροαπόθεση από όξινο διάλυμα περίσσειας  $Cd^{+2}$ ,  $SeO_2$  και EDTA (σύμπλοκο) σε τρία στάδια με αποδόσεις πολύ καλύτερες.

Οι Kressin et al με παρόμοια τεχνική, παρασκεύασαν πολυκρυσταλλικά φιλμ CdSe μικτής κυβικής και εξαγωνικής δομής, κάνοντας σάρωση του δυναμικού σε ηλεκτρόδια τιτανίου (Ti) και νικελίου (Ni) με ρυθμό 10V/s, μεταξύ -0,4 και -0,8 V/SCE σε όξινο λουτρό κατάλληλης περιεκτικότητας σε  $Cd^{+2}$ ,  $SeO_2$ . Κατά τη μέθοδο αυτή, εξασφαλιζόταν η συσσώρευση στοιχειακού σεληνίου στα αποθέματα.

Τέλος, οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεση σεληνιούχου καδμίου, θειούχου καδμίου CdS και τελλουριούχου καδμίου από υδατικά λουτρά, καθώς και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης. Από τη σύγκριση των αποθεμάτων, προέκυψε ότι τη μέγιστη φωτοηλεκτροχημική απόδοση παρουσίαζαν τα αποθέματα σεληνιούχου καδμίου (απόδοση 3,8 %) η οποία παρέμεινε σταθερή και σε αποθέματα προερχόμενα από υδατικά λουτρά και από λουτρά αιθυλενογλυκόλης.

## 4.5 Νικέλιο

Το χημικό στοιχείο νικέλιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58.71gr/mol, ειδικό βάρος 8.9gr/mol, θερμοκρασία τήξης 1453°C , θερμοκρασία βρασμού 2732°C και συμβολίζεται ως Ni. Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385°C είναι ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο, ενώ στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο

νιτρικό οξύ και παρουσία υδροχλωρικού οξέως διαλύεται αργά και «εν βρασμό». Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα και ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στην παρασκευή λιπών.

Κυριότερα μεταλλεύματα του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, ένυδρο πυριτικό άλας, που απαντάται κυρίως στη Νέα Καληδόνια και οι σιδηροπυρίτες του Καναδά που περιέχουν 3% νικέλιο. Στην Ελλάδα απαντάται ο γαρνιερίτης με 1-3% νικέλιο στην περιοχή της Λάρυμνας όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παρασκευής σιδηρονικελίου με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρούχου μεταλλεύματος μέσα στο οποίο απαντάται το νικέλιο.

Εκτός της καταλυτικής χρήσης του, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως στα κράματα χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται π.χ. πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο.

Σε θέματα υγείας το νικέλιο ενδέχεται να προκαλεί στον άνθρωπο δερματικά προβλήματα όταν περιέχεται σε κοσμήματα και άλλα αντικείμενα που έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα. Συμβάλλει στην ανάπτυξη της δερματίτιδος, μπορεί να προκαλέσει κνησμό, ερεθισμό της περιοχής επαφής και συμπτώματα ερυθρότητας του δέρματος τα οποία όταν δεν αντιμετωπιστούν έγκαιρα ταλαιπωρούν τον παθόντα [7].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Πειραματική Διαδικασία

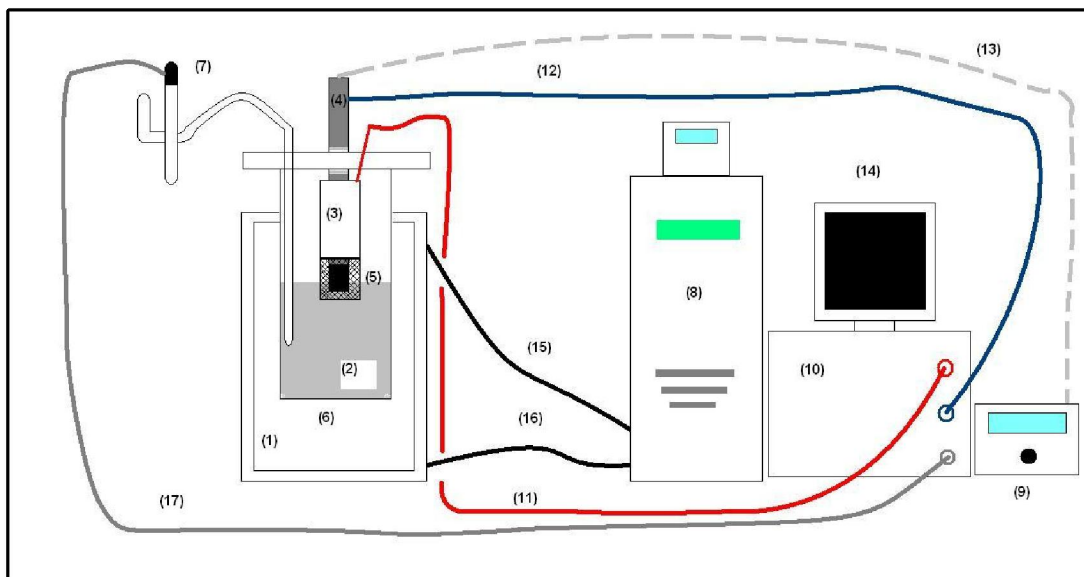
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία. Προβάλλεται η μέθοδος παρασκευής των δοκιμίων με υπόστρωμα νικελίου και ημιαγωγό από σεληνιούχο κάδμιο και περιγράφεται λεπτομερειακά η προετοιμασία των δοκιμίων και των διαλυμάτων, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των λεπτών υμενίων και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εναπόθεση των υμενίων σεληνιούχου καδμίου είναι η προετοιμασία των δοκιμίων. Η προετοιμασία των δοκιμίων περιελάμβανε την λείανση αυτών σε ειδικό τροχό με γυαλόχαρτα (grid: 220,400 800, 1000,1200) και με βελούδο. Για τη διαδικασία της εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκαν: ηλεκτροχημικό κελί, διποτενσιοστάτης, ρότορας με ρυθμιστή στροφών, κυκλοφορητής, ηλεκτρόδια, θερμοσυστελλόμενο για τη στεγανοποίηση του ηλεκτροδίου εργασίας, υδραργυρικό θερμομέτρο ανώτερης ένδειξης 150°C, πολύμετρο, ειδικό pH-μετρο .



Σχήμα 5.1 Ηλεκτροχημικό κελί



**Σχήμα 5.2** Υπολογιστής χειρισμού ηλεκτροχημικού κελίου, διποτενσιοστάτης και ρυθμιστής στροφών ρότορα.



**Σχήμα 5.3** Συνδεσμολογία Πειραματικής Διάταξης

1. Δοχείο με διπλό τοίχωμα εντός του οποίου ρέει θερμαινόμενο έλαιο. Μέσα στο δοχείο υπάρχει νερό το οποίο θερμαίνεται με τη βοήθεια του ελαίου.
2. Διάλυμα Σεληνιούχου Καδμίου
3. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο από τεφλόν και πλατίνα γύρω από το δοκίμιο
4. Ρότορας
5. Δοκίμιο
6. Ηλεκτρολυτικό κελί
7. Ηλεκτρόδιο αναφοράς
8. Κυκλοφορητής
9. Ρυθμιστής στροφών του ρότορα
10. Διποτενσιοστάτης
11. (Κόκκινο Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με βοηθητικό ηλεκτρόδιο
12. (Μπλε Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο εργασίας
13. Σύνδεση Ρυθμιστή στροφών με ρότορα
14. Υπολογιστής μέσω του οποίου χειρίζεται ο Διποτενσιοστάτης
15. Έξοδος Κυκλοφορητή-Δοχείου
16. Είσοδος Κυκλοφορητή-Δοχείου
17. (Γκρίζο Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο αναφοράς



## 5.1 Ηλεκτροχημικό κελί - Ρότορας με ρυθμιστή στροφών

Το ηλεκτροχημικό κελί του πειράματος, στο οποίο και πραγματοποιήθηκε η ηλεκτρόλυση, είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου ανώτατης ένδειξης 500ml. Το κελί κλείνει με καπάκι κατασκευασμένο από τεφλόν, το οποίο επιτρέπει στο κέντρο να τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επίσης έχει δύο ακόμα εισόδους, μία για την εισαγωγή του υδραργυρικού θερμομέτρου με όρια μέτρησης θερμοκρασίας τους 150° C και άλλη μία για το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Ο ρότορας με ρυθμιστή στροφών αποτελεί το όργανο το οποίο στρέφει το δοκίμιο με ταχύτητα ανάλογη με τις υπάρχουσες απαιτήσεις, για το συγκεκριμένο πείραμα 500 RPM (Rounds Per Minute), ενώ ταυτόχρονα αναδεύει το διάλυμα ώστε η εναπόθεση του ηλεκτρολυτικού στρώματος να γίνεται όσο το δυνατόν ομοιόμορφα σε όλο το εύρος της επιφάνειας του δοκιμίου.



Σχήμα 5.4 Ρότορας-Ηλεκτρολυτικό κελί

## 5.2 Κυκλοφορητής

Ο κυκλοφορητής προκαλεί την κυκλοφορία ειδικού ελαίου σιλικονούχου βάσης μέσα στα διπλά τοιχώματα της φιάλης, στην οποία βρίσκεται το ηλεκτροχημικό κελί. Το έλαιο θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία ελέγχεται από τον κυκλοφορητή, ώστε η θερμοκρασία του διαλύματος να διατηρείται σταθερή και να καταγράφεται με ακρίβεια  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Προς επιβεβαίωση της σωστής λειτουργίας του κυκλοφορητή χρησιμοποιήσαμε επιπροσθέτως υδραργυρικό θερμόμετρο ανώτερης ένδειξης  $150^{\circ}\text{C}$  εντός του ηλεκτροχημικού κελιού.



Σχήμα 5.5 Κυκλοφορητής

## 5.3 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι: το ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode-WE) αποτελεί την κάθοδο στην διάταξη. Αποτελεί τον άξονα του ρότορα, ο οποίος περιστρέφεται. Στην άκρη του υπάρχει οπή με κατάλληλο αριθμό σπειρών ώστε να εφαρμόζει η ορειχάλκινη, μονωμένη εξωτερικά με θερμοσυστελλόμενο, υποδοχή που κατασκευάστηκε ειδικά για να δέχεται τα δοκίμια. Έτσι μέσω του άξονα και της υποδοχής υπάρχει αγωγή

σύνδεση ανάμεσα στο καλώδιο που συνδέει τον διποτενσιοστάτη με το ρότορα και το δοκίμιο.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος της διάταξης. Πρόκειται για ένα πλέγμα από πλατίνα που περιβάλλει το δοκίμιο και καταλήγει σε έναν αγωγό που μέσω καλωδίου συνδέεται με το διποτενσιοστάτη. Ο επιμήκης αγωγός διέρχεται από κυλινδρικό τεφλόν ώστε να μη βραχυκυκλώνει η άνοδος και η κάθοδος.



**Σχήμα 5.6** Βοηθητικό ηλεκτρόδιο και κυλινδρική κατασκευή από τεφλόν

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι αυτό ως προς το οποίο μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στη διάταξη χρησιμοποιείται υδράργυρος / θεικός υδράργυρος σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θεικού καλίου ( $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{κορεσμένο διάλυμα } \text{K}_2\text{SO}_4$ ).

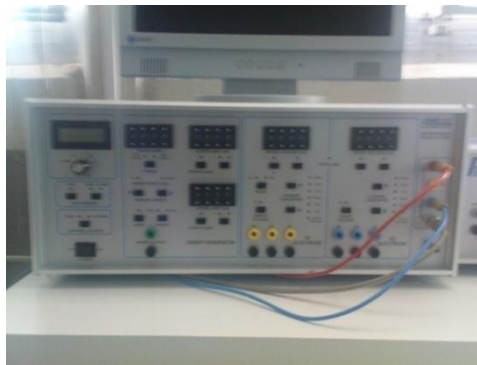


**Σχήμα 5.7** Ηλεκτρόδιο αναφοράς

## 5.4 Διποτενσιοστάτης

Ο διποτενσιοστάτης είναι το όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξης. Ο διποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η έξοδος του διποτενσιοστάτη τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτροχημικό κελί και η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς διατηρείται σταθερή. Ο διποτενσιοστάτης είναι συνδεδεμένος με υπολογιστή μέσω του οποίου, και με τη βοήθεια κατάλληλου

λογισμικού, μπορεί να γίνει ακριβής καταγραφή μεγάλου αριθμού μετρήσεων του ρεύματος που διαρρέει το δοκίμιο αλλά και του συνολικού φορτίου.



**Σχήμα 5.8** Διποτενσιοστάτης

### **5.5 Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170**

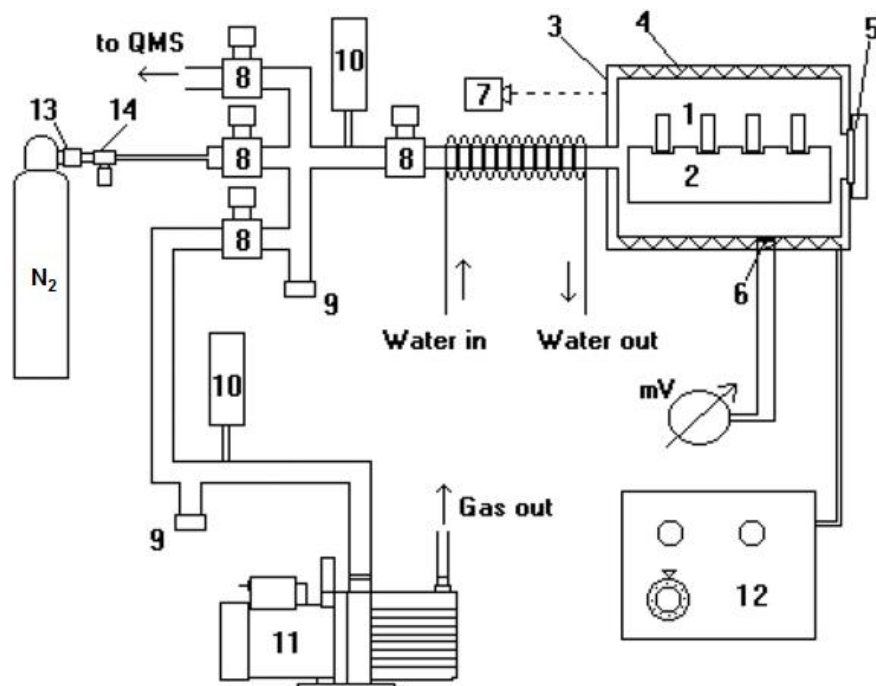
Ο φούρνος χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική κατεργασία των δοκιμών νικελίου. Μέσω του ελεγκτή (controller) ο χρήστης μπορεί να ορίσει την μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, τον χρόνο ανόδου, τον χρόνο παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία και την χρονοκαθυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας. Τα δοκίμια αφού εισήχθησαν με μεγάλη προσοχή σε ειδική κεραμική πλάκα, παρέμειναν για χρονικό διάστημα 12 ωρών στους 500°C, σχηματίζοντας τη μονωτική επίστρωση (οξείδιο νικελίου) πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου. Κατόπιν με τη βοήθεια πολυμέτρου ελέγχθηκε διεξοδικά η επιτυχής ή μη, δημιουργία οξειδίου.



**Σχήμα 5.9** Φούρνος της Nabertherm

## 5.6 Διάταξη Θέρμανσης

Ο θερμαντικός θάλαμος αποτελεί το πιο βασικό στοιχείο της διάταξης θερμικής καταπόνησης. Είναι κατασκευασμένος από διπλό τοίχωμα ανοξειδωτού χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και έχει σχήμα κυλίνδρου με εξωτερική διάμετρο 15 cm και μήκος 15 cm, ενώ ο εσωτερικός όγκος του είναι περίπου 2 ℓ.



Σχήμα 5.10: Η διάταξη του θερμαντικού θαλάμου.

- |                               |                                    |
|-------------------------------|------------------------------------|
| 1. Δοκίμιο                    | 8. Βαλβίδα κενού                   |
| 2. Ανοξειδωτο πλέγμα στήριξης | 9. Βαλβίδα εισόδου αέρα            |
| 3. Θερμαντικός θάλαμος        | 10. Αισθητήρας πίεσης Pirani       |
| 4. Θερμαντικός μανδύας        | 11. Περιστροφική αντλία            |
| 5. Θύρα εισόδου δειγμάτων     | 12. Μονάδα τροφοδοσίας και ελέγχου |
| 6. Θερμοζεύγος                | 13. Ρυθμιστής πίεσης               |
| 7. Θερμόμετρο υπερύθρων       | 14. Βαλβίδα ρύθμισης ροής αερίου   |

Μεταξύ του εξωτερικού και του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου βρίσκεται ένας θερμαντικός μανδύας. Πρόκειται για μία ηλεκτρική αντίσταση που περικλείει ομοίωμορφα το θάλαμο και τροφοδοτείται μέσω μιας μονάδας ελέγχου, με ισχύ που μπορεί να φτάσει τα 2,5 kW. Οι σπείρες του μανδύα είναι τοποθετημένες μέσα σε χάντρες από κεραμικό υλικό για την επίτευξη ηλεκτρικής μόνωσης τόσο μεταξύ των σπειρών όσο και με τα χάλυβδινα τοιχώματα. Πάνω στο εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου είναι στερεωμένο ένα θερμοζεύγος, που συνδέεται σε ένα βολτόμετρο. Η ένδειξη τάσης του βολτομέτρου είναι ανάλογη της θερμοκρασίας που επικρατεί στην περιοχή του θερμοζεύγους. Ο μανδύας περικλείεται από υαλόνημα με καλές ιδιότητες

θερμικής μόνωσης, ώστε η θερμότητα να διαχέεται όσο το δυνατόν προς το εσωτερικό του θαλάμου και όχι στο περιβάλλον.

Στη μία βάση του κυλίνδρου βρίσκεται η θύρα εισόδου των δοκιμίων. Το σχήμα της είναι κυκλικό με διάμετρο 3,5 cm και το κλείνει αεροστεγώς μέσω μίας χάλκινης φλάντζας εξαιρετικά υψηλού κενού (Ultra High Vacuum, UHV). Στην άλλη βάση του κυλίνδρου είναι συνδεδεμένος ένας σωλήνας μήκους 20 cm για την είσοδο και την έξοδο του αερίου στο θάλαμο. Γύρω του περιελίσσεται ένας λεπτότερος σωλήνας ο οποίος διαρρέεται από νερό για την ψύξη του αερίου. Στο τέλος του σωλήνα βρίσκεται ένα διμεταλλικό θερμόμετρο για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του ψυκτικού συστήματος. Πρέπει η θερμοκρασία στο σημείο αυτό να διατηρείται πολύ χαμηλότερα από τους 80°C, που είναι το όριο αντοχής των βαλβίδων κενού. Στην πράξη η τιμή της δεν ξεπερνά τους 40°C σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Μέσω μιας βαλβίδας κενού, ο σωλήνας εισαγωγής-εξαγωγής του αερίου συνδέεται με ένα προθάλαμο. Πρόκειται για ένα σύστημα σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα και η σύνδεση των επιμέρους στοιχείων γίνεται με φλάντζες από νεοπρένιο. Ένας αισθητήρας Pirani μετρά την πίεση στον προθάλαμο [8]. Δεν υπάρχει διάταξη μέτρησης πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου, δεδομένου ότι δεν θα άντεχε στην υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται και θα επιμολυνόταν.



**Σχήμα 5.11:** Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης του θερμαντικού θαλάμου.

Ο προθάλαμος έχει 5 εισόδους-εξόδους. Στη μία από αυτές συνδέεται μία βαλβίδα εισαγωγής ατμοσφαιρικού αέρα (air inlet) για την αποσυμπίεση του συστήματος. Οι υπόλοιπες 4 κλείνουν με βαλβίδες κενού. Η μία συνδέεται, όπως αναφέρθηκε, με το θερμαντικό θάλαμο, η δεύτερη με τη φιάλη τροφοδοσίας του αερίου, η τρίτη με μία περιστροφική αντλία κενού τύπου Edwards E2M0.7 [9] για την απάντληση του θαλάμου και η τέταρτη με το σωλήνα που οδηγεί στη μονάδα του τετραπολικού φασματογράφου μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS), που περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο. Στην είσοδο της φιάλης του αερίου (το οποίο βρίσκεται σε πίεση 20 atm όταν η φιάλη είναι πλήρης) υπάρχει μία ρυθμιστική βαλβίδα (regulator) που μειώνει την πίεση του αερίου σε τιμή 1,2 atm περίπου (ώστε να διευκολύνεται η ροή προς το θάλαμο).

Το σύστημα της αντλίας περιλαμβάνει επίσης μία βαλβίδα εισαγωγής αέρα και έναν αισθητήρα Pirani για τη μέτρηση της πίεσης στην είσοδο της, ενώ η έξοδος της οδηγείται σε απαγωγό αερίων. Οι δύο αισθητήρες Pirani συνδέονται στο ίδιο όργανο ένδειξης πίεσης με δυνατότητα επιλογής για την παρακολούθηση του ενός ή του άλλου.

Ένα θερμόμετρο υπερύθρων τύπου IRtec P800 με δυνατότητα καταγραφής επιφανειακής θερμοκρασίας στο εύρος από  $-30^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $+880^{\circ}\text{C}$  είναι στραμμένο σε μία από τις βάσεις του κυλίνδρου και καταγράφει τη θερμοκρασία της εξωτερικής επιφάνειας του θαλάμου.

## **5.7 Προετοιμασία δοκιμίων**

Αρχικά η πλάκα νικελίου δόθηκε προς κοπή των δοκιμίων. Τα δοκίμια στην συνέχεια υπέστησαν λείανση με τη βοήθεια ειδικού τροχού και λειαντικών χαρτιών grid: 220, 400, 800, 1000, 1200, ενώ με τη χρήση βελούδου απέκτησαν γυαλιστερή επιφάνεια (mirror finish).



**Σχήμα 5.12** Τροχός λείανσης



**Σχήμα 5.13** Τα δοκίμια, μετά τη λείανση, έχοντας αποκτήσει mirror finish  
Μετά την λείανση των δοκιμίων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία πριν την ηλεκτρολυτική απόθεση του CdSe:

- Τοποθέτηση θερμοσυστελλόμενης ταινίας με σκοπό την ηλεκτρική μόνωση της περιφερειακής περιοχής του ηλεκτροδίου στην θήκη του ηλεκτροδίου εργασίας.
- Καθαρισμός της επιφάνειας του δοκιμίου με σαπυνοδιάλυμα για αφαίρεση λιπών.
- Τοποθέτηση της επιφάνειας του δοκιμίου σε υδατικό διάλυμα HF 10% για 30 δευτερόλεπτα.
- Τοποθέτηση του δοκιμίου σε υπεκαθαρό νερό και τοποθέτηση του δοκιμίου στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Τα δοκίμια είχαν διάμετρο 1.5 cm και ύψος 1.2 cm



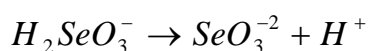
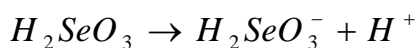
## 5.8 Προετοιμασία λουτρού – Παρασκευή διαλύματος $CdSO_4$ - $SeO_2$

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει θειϊκό κάδμιο ( $CdSO_4$ ) και οξειδίο του σεληνίου ( $SeO_2$ ) με τυπικές συγκεντρώσεις 0.2M και 1mM αντίστοιχα, ενώ έχει οξυνθεί με θειϊκό οξύ ( $H_2SO_4$ ), ώστε να έχει  $pH \approx 2.2$ . Για την παρασκευή του διαλύματος  $CdSO_4$  με συγκέντρωση 0.2 M, χρησιμοποιήθηκε σκόνη θειϊκού καδμίου (η οποία περιέχει και νερό) σε υπερκαθαρό νερό (σε 300 mL υπερκαθαρού νερού προσθέτουμε 15.39gr  $CdSO_4$ ) και στη συνέχεια προστίθενται 3mL διαλύματος  $SeO_2$  με συγκέντρωση 0.1 M (σε 0,1  $dm^3$  υπερκαθαρού νερού προστίθενται 1,11 gr). Στη συνέχεια προσθέτουμε  $H_2SO_4$  (αναλογία 1:5) για να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος, το οποίο μετράται με ειδικό pH-μετρο.

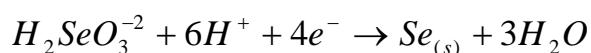
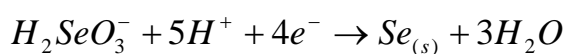
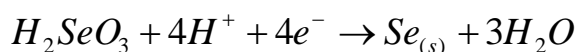


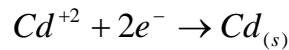
**Σχήμα 5.14** Ειδική διάταξη για την μέτρηση και ρύθμιση του pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος

Το οξειδίο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει την μορφή σεληνιώδους οξέος, το οποίο με τη σειρά του δίσταται κατά τα ακόλουθα στάδια:



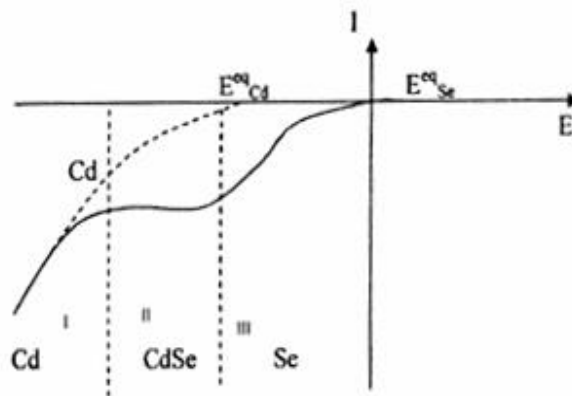
Έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:





Η δράση αναγωγής του  $\text{H}^{+}$  αγνοείται διότι δεν ευνοείται κινητικά σε σχέση με τις λοιπές αντιδράσεις. Επίσης λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη, μη ηλεκτρολυτική δράση του σχηματισμού εξαγωνικού σεληνιούχου καδμίου ( $\text{CdSe}$ ). Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση, καταναλώνεται για τις δύο μη αυθόρμητες δράσεις αναγωγής του  $\text{Cd}$  και του  $\text{Se}$ . Έτσι το κάδμιο συναποτίθεται με το σελήνιο σε δυναμικά θετικότερα από ότι αναμένεται με βάση τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης (Σχήμα 5.15). Στο σχήμα απεικονίζονται τρεις περιοχές απόθεσης: στην περιοχή I αποτίθεται μόνο  $\text{Cd}$ , στην περιοχή III αποτίθεται μόνο  $\text{Se}$ , ενώ στην περιοχή II συναποτίθεται το  $\text{Cd}$  και το  $\text{Se}$ , προς σχηματισμό του ημιαγωγικού φιλμ σεληνιούχου καδμίου.



Σχήμα 5.15 Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού

## 5.9 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Βασίζεται στην ακτινοβολήση του υλικού με ακτίνες X υπό συγκεκριμένη γωνία και στην μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού μας, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διάφορες γωνίες περίθλασης. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με την σύγκριση των κορυφών που προέκυψαν με γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων (σε

κάποιον υπολογιστή). Στην περίπτωση ανίχνευσης περισσότερων χημικών ενώσεων, ισχυρότερες είναι οι κορυφές των ενώσεων με την μεγαλύτερη αναλογία.

Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου. Ο έλεγχος του οργάνου και η καταγραφή των τιμών γίνεται μέσω υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού DiffracPlus. Το ίδιο λογισμικό περιλαμβάνει και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.



**Σχήμα 5.16** Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)

### **5.10 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**

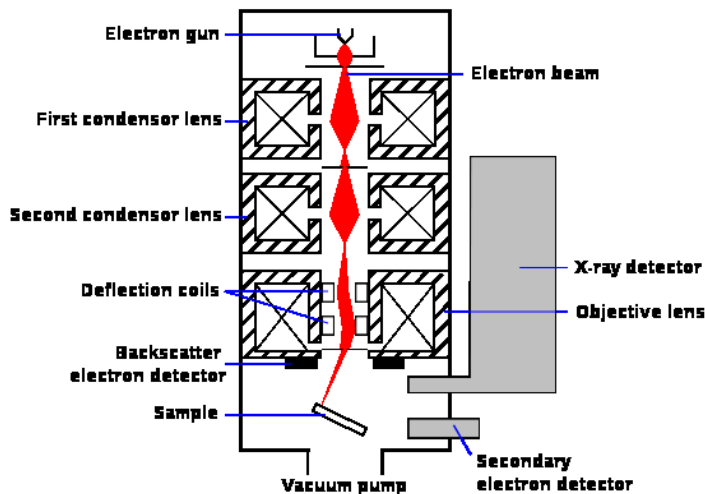
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM), χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με τα κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας.



**Σχήμα 5.17** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X.

Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στην μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείδυσης.

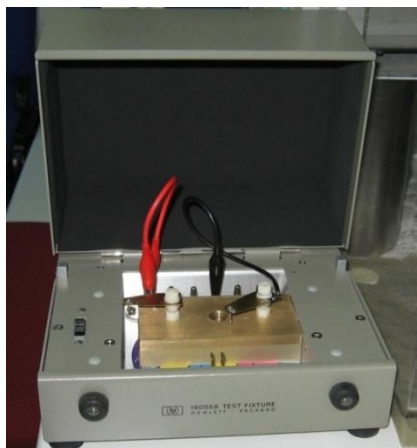


Σχήμα 5.18 Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του SEM

### 5.11 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίων

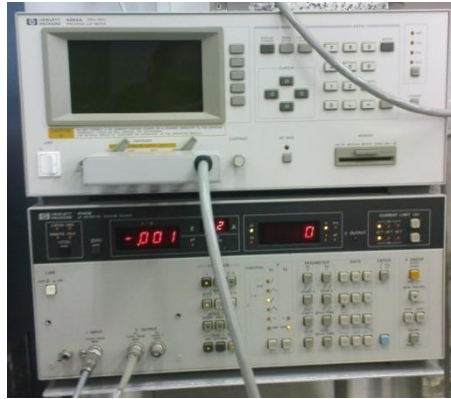
Η κατασκευή των I-V χαρακτηριστικών προέκυψε από διάταξη, τα μέρη της οποίας ελέγχονται από υπολογιστή στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών.

Κλωβός Faraday, Hewlett Packard 16055A text fixture, χρησιμοποιήθηκε για την περιβαλλοντική απομόνωση και ηλεκτρική τροφοδοσία της διάταξης και τη διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ο κλωβός αποτελείται από ορειχάλκινη βάση διαστάσεων (10cm) • (5cm) • (2cm) με σπειροειδή οπή διαμέτρου 1.2cm και βάθους 1.5cm στο κέντρο για προσάρτηση του κάθε δοκιμίου. Ακόμα, διαθέτει δύο οπές διαμέτρου 0.9cm κατά μήκος της σε απόσταση 1.6cm από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή probe. Η επαφή επιτυγχάνεται με πολύ ελαφριά πίεση του probe στο τοποθετημένο προς μέτρηση δοκίμιο. Η τροφοδοσία παρέχεται μέσω καλωδίου σε οπή διαμέτρου 0.5cm που βρίσκεται σε μια από τις γωνίες της βάσης και σε απόσταση 0.6cm από τις ακμές αυτής της γωνίας.



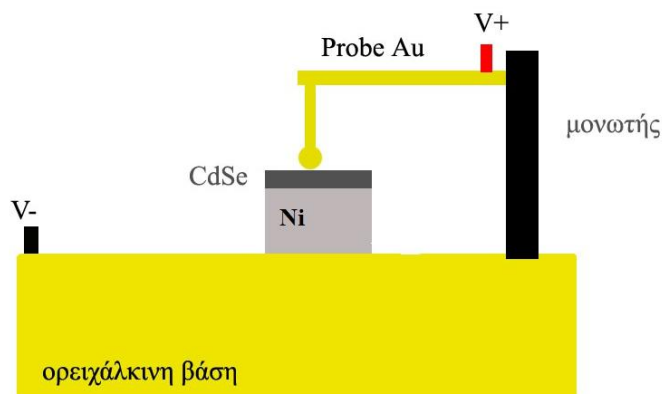
Σχήμα 5.19 Κλωβός Faraday

Η εφαρμογή της τάσης και η μέτρηση των ρευμάτων πραγματοποιήθηκε από ειδικό όργανο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να μετράει πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια και να ελέγχεται μέσω υπολογιστή με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Αναφέρεται ότι το όργανο αυτό είναι τύπου *pA METER/DC VOLTAGE SOURCE (Hewlett Packard 4140B)*.



**Σχήμα 5.20** pA meter/DC voltage source (Hewlett Packard 4140B)

Κάθε δοκίμιο προσαρμόζεται στη διάταξη και τοποθετείται το probe χρυσού σε διάφορες χαρακτηριστικές θέσεις (κέντρο, ενδιάμεση θέση, άκρη) πάνω στην ημιαγώγιμη επιφάνειά του. Η διάταξη εισάγεται στον κλωβό Faraday και γίνονται μετρήσεις του ρεύματος, σε συνθήκες σκοταδιού καθώς η επιβαλλόμενη τάση μεταβάλλεται με σταθερό βήμα. Η οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων γίνεται με γραφικές παραστάσεις I-V και διαπιστώνεται η ηλεκτρική συμπεριφορά. Σύμφωνα με αυτήν τα αποτελέσματα κατατάσσονται σε δυο κατηγορίες: δημιουργία ωμικής επαφής ή δημιουργία ανορθωτικής διόδου μεταξύ νικελίου-ημιαγωγού-χρυσού (Ni-CdSe-Au). Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται το δοκίμιο κατά την μέτρηση της χαρακτηριστικής I-V.

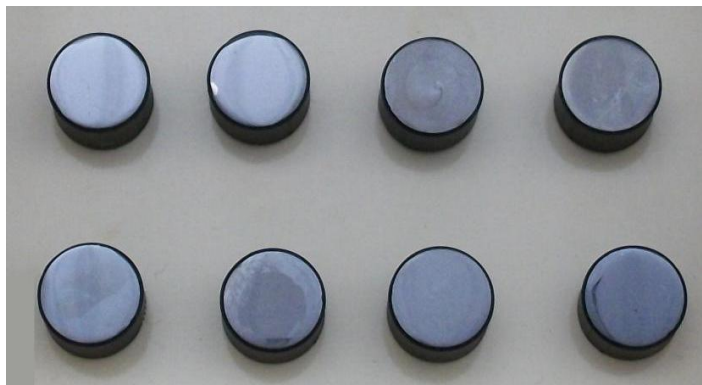


**Σχήμα 5.21** Δοκίμιο κατά τη διαδικασία μέτρησης της χαρακτηριστικής I-V.

## 5.12 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

### 5.12.1 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε δοκίμια νικελίου

Οι εναποθέσεις στα δοκίμια νικελίου (Ni), διαμέτρου 15mm, πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο ( $\text{CdSO}_4$ ) και υδροξείδιο του σεληνίου ( $\text{SeO}_2$ ) με τυπικές συγκεντρώσεις 0.2M και 0.1mM αντίστοιχα. Το διάλυμα είχε οξυνθεί με θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) μέχρι να αποκτήσει όξινο pH περίπου ίσο με 2.2. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά την εναπόθεση κυμάνθηκε από 55°C έως και 85°C και αναφέρεται σε κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Όταν η επιθυμητή θερμοκρασία είχε επιτευχθεί τα δοκίμια τοποθετούνταν στο διάλυμα και περιστρέφονταν με 500 σαλ σε τάση 1000 mV. Η δημιουργία του φιλμ ήταν εύκολη και ορατή σε γυμνό οφθαλμό. Η ηλεκτρόλυση διήρκτησε για όλα τα δοκίμια, σε αυτό το στάδιο, 30 λεπτά, μέχρι δηλαδή να επιτευχθεί ένα ομοιόμορφο μαύρο φιλμ CdSe.



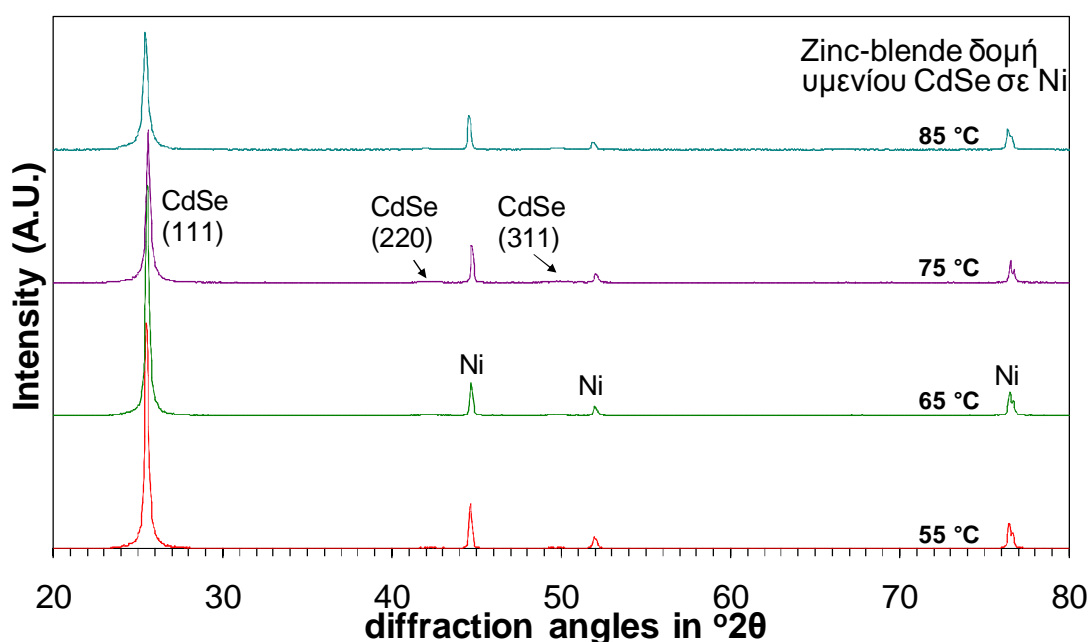
**Σχήμα 5.22** Τελική εικόνα των δοκιμίων μετά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε υπόστρωμα Ni.

### Γραφήματα XRD

Τα υμένια CdSe που κατασκευάστηκαν σε αυτό το στάδιο είχαν τιμή φορτίου- (ρεύμα εναπόθεσης)  $\times$  (χρόνος)- περίπου 6 C, εκτός από τις περιπτώσεις που κάτι διαφορετικό αναφέρεται. Τα αποτελέσματα του XRD δίνονται στο σχήμα 5.23 και δείχνουν πως τα υμένια CdSe που παρασκευάστηκαν από την ηλεκτρόλυση είναι κυρίως τύπου zinc-blende και εμφανίζουν κυρίως έντονο (111) προσανατολισμό. Οι κορυφές περίθλασης για την κυβική μορφή zinc-blende cubic του CdSe ( $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $42.3^\circ$ ) εμφανίζονται σε όλες τις θερμοκρασίες διαλύματος. Σε όλα τα φάσματα πολύ έντονες κορυφές κυβικού τύπου (111) CdSe ( $2\theta = 25.3^\circ$ ) παρατηρούνται, με πιο έντονη αυτή που κατασκευάστηκε για θερμοκρασία 65°C. Σύμφωνα με προηγούμενες

παρατηρήσεις η κυβική μορφή του CdSe επιτυγχάνεται όταν το υμένιο έχει παραχθεί κυρίως με χημική διαδικασία [10]-[12].

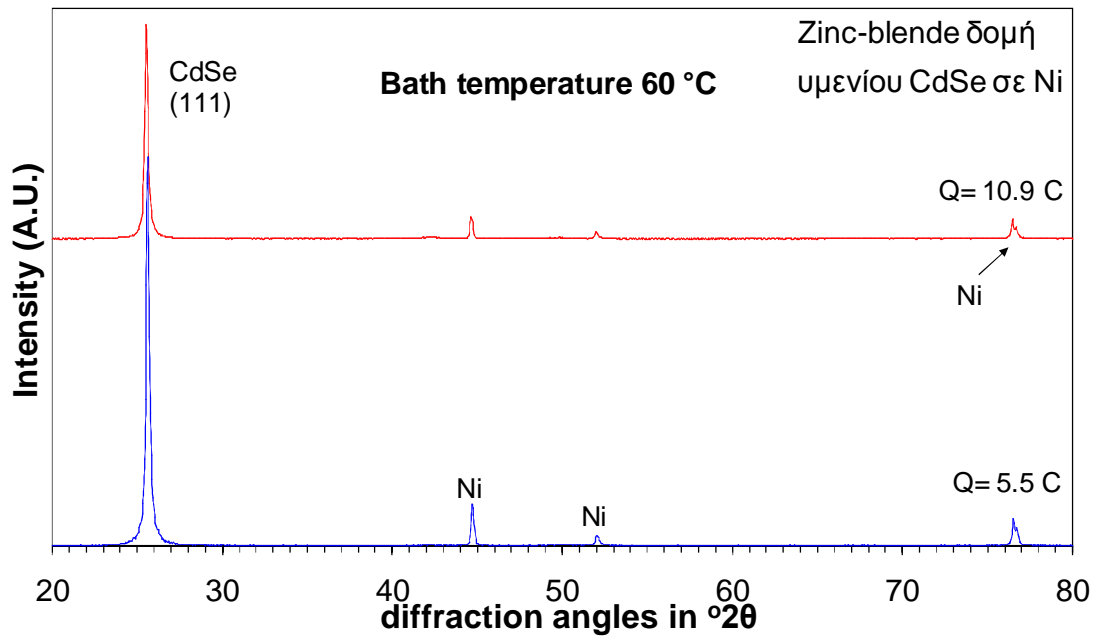
Οι κορυφές περίθλασης για το στοιχείο του καδμίου Cd ( $2\theta = 31.8^\circ$ ) ή του σεληνίου Se ( $2\theta=29.8^\circ$ ) δεν παρατηρούνται (όπως παρατηρούνται για ηλεκτρολυτικές εναποθέσεις με μη περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο Ni, σε ίδιες θερμοκρασίες διαλύματος). Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρούνται κορυφές που αντικατοπτρίζουν το υπόστρωμα νικελίου.



**Σχήμα 5.23** Τυπικά φάσματα XRD υμενίων CdSe σε υπόστρωμα Ni σε διάφορες θερμοκρασίες ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης που εμφανίζουν κυβική δομή τύπου zinc blende.

Όταν η τιμή φορτίου λάβει τιμές μεγαλύτερες των 10 C, το πάχος των παραγόμενων υμενίων μεγαλώνει. Το γεγονός αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 5.24. Σύμφωνα με τα δεδομένα αυτά παρόλο που το παραγόμενο υμένιο CdSe διατηρεί την κυβική κρυσταλλική μορφή, ανεξάρτητα από την αύξηση του ρεύματος εναπόθεσης, οι κορυφές του νικελίου τείνουν να εξασθενούν για μεγάλα φορτία, σημειώνοντας πως σε κάθε περίπτωση ο χρόνος της εναπόθεσης παραμένει σταθερός και ίσος με 30 λεπτά.

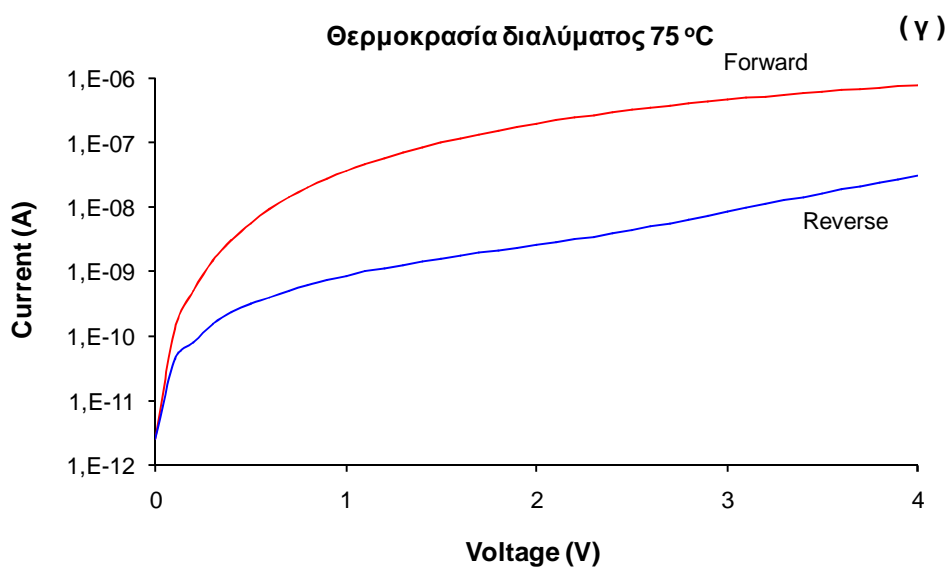
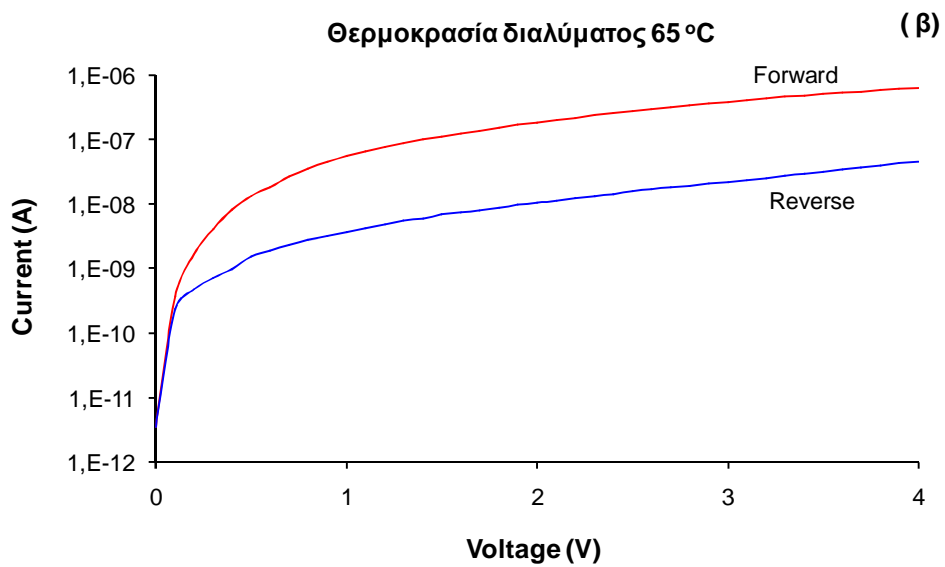
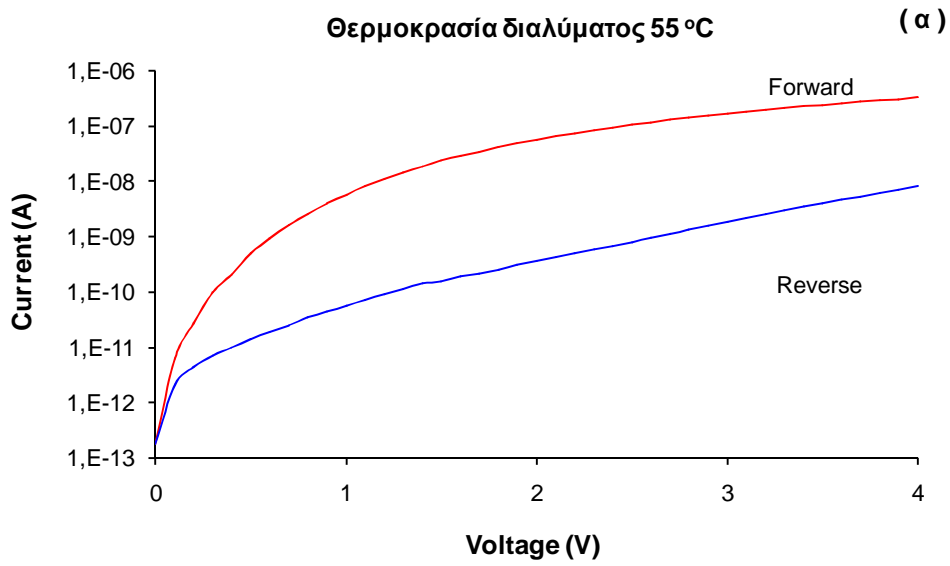


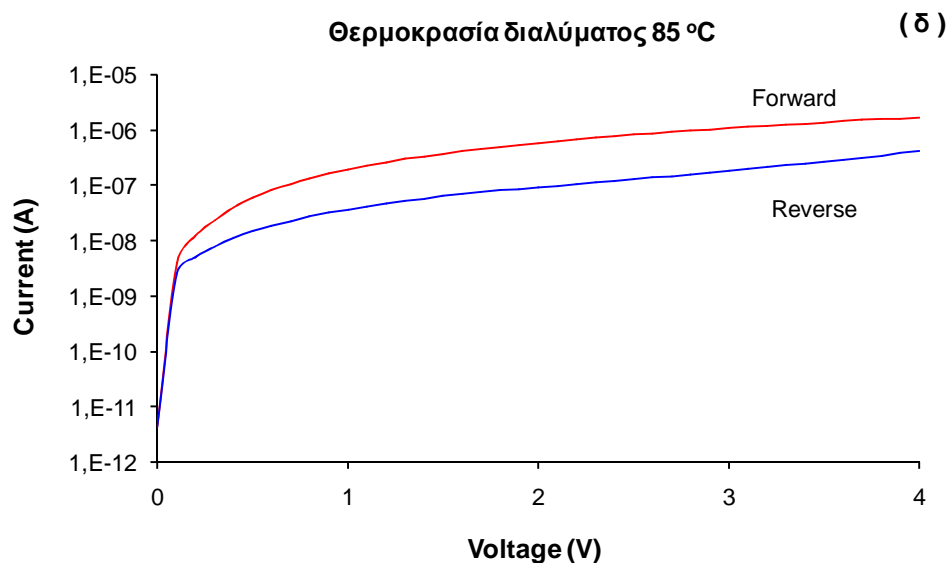


**Σχήμα 5.24** Τυπικά φάσματα XRD υμενίων CdSe σε υπόστρωμα Ni σε διάφορες θερμοκρασίες ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. Ο χρόνος εναπόθεσης και όλες οι άλλες παράμετροι παραμένουν σταθερές. Παρατηρείται έντονη μείωση της κορυφής του CdSe (111) στις εναποθέσεις των 10.9 C.

### Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Οι καμπύλες I-V της προκύπτουσας δομής Ni-CdSe-Au (μέταλλο-ημιαγωγός-μέταλλο) δίνονται στο Σχήμα 5.25. Σύμφωνα με τα διαγράμματα I-V Σχήμα 5.25(α,β) παρατηρείται κάποιος βαθμός ανόρθωσης για τα ημιαγώγιμα υμένια που παρασκευάστηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως στους 55 °C και 65 °C. Η ανορθωτική συμπεριφορά της δομής Ni/CdSe/Au είναι ζωτικής σημασίας για την φωτοβολταϊκή μετατροπή, αφού εκμεταλλεύεται το ενσωματωμένο φράγμα δυναμικού για τον διαχωρισμό των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων- οπών [21]. Υψηλότερες θερμοκρασίες λουτρού παρέχουν υμένια που δεν εμφανίζουν καμιά ανορθωτική συμπεριφορά 5.25(γ,δ). Αυτές οι επιστρώσεις τείνουν να συμπεριφέρονται περισσότερο ως μικροηλεκτρονικές ωμικές δομές, με την έννοια ότι  $-I(V) = I(-V)$  και η ολική αντίσταση R είναι η ίδια για κάθε τιμή δυναμικού  $|V|$  ή  $-|V|$ .





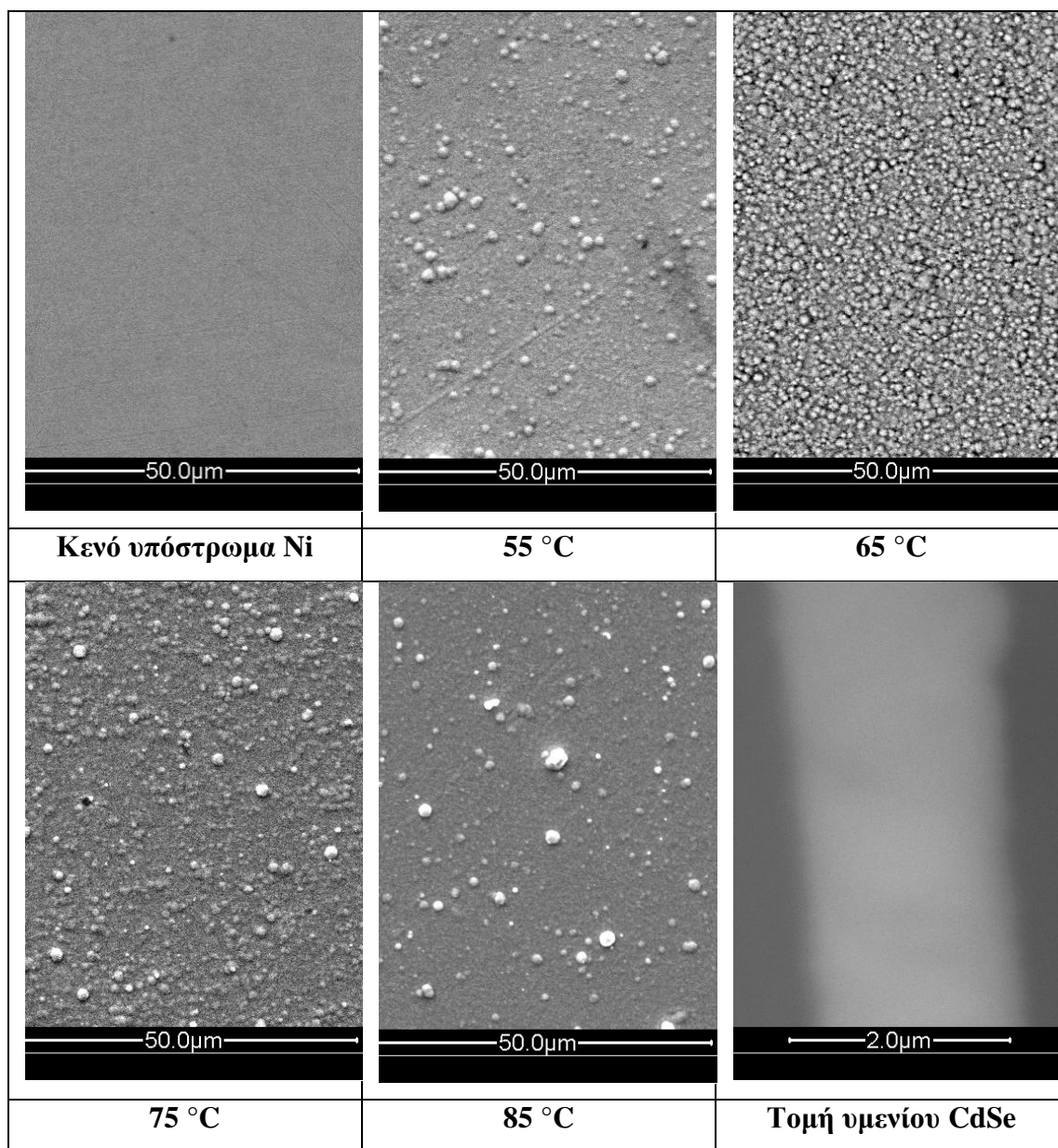
**Σχήμα 5.25** Η ανορθωτική/ ωμική συμπεριφορά (στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου) για τα υμένια CdSe σε υπόστρωμα Ni μπορεί να ποικίλλει σημαντικά σε σχέση με την θερμοκρασία του διαλύματος κατά την διάρκεια της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

### Χαρακτηρισμός SEM

Η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων CdSe films εξετάστηκε από το SEM. Οι εικόνες που λήφθηκαν δείχνουν συμπαγή πολύκρυσταλλικά φιλμ κανονικής μορφολογίας. Η υψηλή κρυσταλλοποίηση των δειγμάτων CdSe/Ni είναι γενικά στοιχειομετρική και η επιφάνεια τους έχει όψη καθρέπτη. Στο Σχήμα 5.26 δίνονται αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις των υμενίων που έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα νικελίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες διαλύματος (55°C-65°C-75°C-85°C).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του SEM, η μικροσκοπική τους εμφάνιση είναι ιδιαίτερα ομαλή, συχνά παρουσιάζοντας μερικές κοκκώδεις αποφύσεις. Η μορφολογία της επιφάνειας στους 55°C παρουσιάζει σφαιρικούς κόκκους (διαμέτρου έως 2 μm) οι οποίοι είναι ομοιόμορφα κατανομημένοι στην επιφάνεια. Τα υμένια CdSe που έχουν αναπτυχθεί σε διάλυμα θερμοκρασίας 65°C παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους αυξημένη συγκέντρωση κόκκων, ενώ για υψηλές θερμοκρασίες (75°C- 85°C) οι σφαιρικοί κόκκοι της επιφάνειας μεγαλώνουν σε μέγεθος (διαμέτρου έως 3.5 μm), αλλά μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωσή τους. Η τομή στα δοκίμια Ni δείχνει πως τα υμένια CdSe που έχουν αναπτυχθεί ηλεκτρολυτικά έχουν πάχος

περίπου 2  $\mu\text{m}$  (Σχήμα 5.26). Όλες οι εναποθέσεις δεν παρουσιάζουν σπασίματα ή κενά (τρύπες) κι έχουν καλή πρόσφυση στα υποστρώματα του νικελίου.



**Σχήμα 5.26** Απεικονίσεις SEM υμενίων CdSe σε υπόστρωμα Ni που έχει εναποτεθεί για διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος.

### Συμπεράσματα

Εξετάστηκε η ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε υπόστρωμα Ni από διαλύματα CdSO<sub>4</sub> που περιέχουν μεγάλη ποσότητα Cd<sup>2+</sup> και λίγο SeO<sub>2</sub>. Το pH του λουτρού ρυθμίστηκε με τη χρήση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στο 2.2 και η τάση εναπόθεσης ήταν 1V έναντι των (Hg/HgSO<sub>4</sub>/κορεσμένο διαλ. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Τα αποτελέσματα δείχνουν [13] :

- Σε ίδιες συνθήκες ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, περισσότερο ομογενή επιθέματα παρατηρούνται όταν χρησιμοποιείται περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας.
- Σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD τα παραγόμενα υμένια CdSe εμφανίζουν την κυβική δομή zinc-blende.
- Η θερμοκρασία του διαλύματος επηρεάζει τις συνολικές ιδιότητες των υμενίων.
- Οι απεικονίσεις SEM δείχνουν συμπαγή πολυκρυσταλλικά φιλμ κανονικής μορφολογίας. Η μικροσκοπική εμφάνιση είναι ιδιαίτερα ομοιόμορφη, παρουσιάζονται σφαιρικούς κόκκους. Υπό διαφορετικές θερμοκρασίες διαλύματος η συγκέντρωση και το μέγεθος των κόκκων ποικίλλουν.

Η δομή Ni-CdSe μπορεί να εμφανίζει ανορθωτική συμπεριφορά ανάλογα με την θερμοκρασία του λουτρού (65°C - 75°C). Ανόρθωση όμως δεν παρατηρείται για υμένια που έχουν κατασκευαστεί από διαλύματα υψηλότερων θερμοκρασιών (75°C - 85°C) τα οποία εμφανίζουν ωμικά χαρακτηριστικά στη δομή μέταλλο- ημιαγωγός- μέταλλο.

### **5.12.2 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε δοκίμια νικελίου τα οποία έχουν υποστεί οξείδωση**

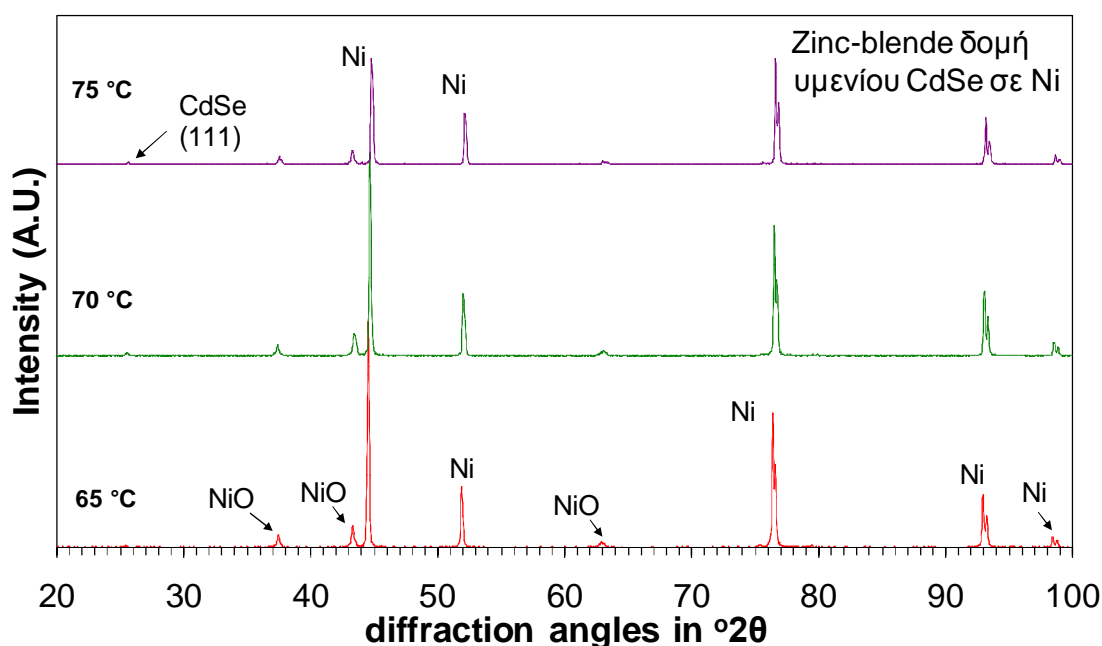
Στο στάδιο αυτό τα δοκίμια που επιλέγησαν γυαλίστηκαν και καθαριστήκαν ακριβώς όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα, αλλά στην συνέχεια υποβλήθηκαν στην διαδικασία της οξείδωσης. Ο φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170 χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική κατεργασία των δοκιμίων νικελίου. Μέσω του ελεγκτή (controller) ορίστηκε η μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, ο χρόνος ανόδου, ο χρόνος παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία και η χρονοκαθυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας. Τα δοκίμια αφού εισήχθησαν με μεγάλη προσοχή σε ειδική κεραμική πλάκα, παρέμειναν για χρονικό διάστημα 12 ωρών στους 500°C, σχηματίζοντας τη μονωτική επίστρωση (οξείδιο νικελίου) πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου.

Ακολούθησε η τυπική διαδικασία ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης στα δοκίμια νικελίου (Ni), σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε θειικό κάδμιο (CdSO<sub>4</sub>) και υδροξείδιο του σεληνίου (SeO<sub>2</sub>) με τυπικές συγκεντρώσεις 0.2M και 0.1mM αντίστοιχα. Το διάλυμα είχε οξυνθεί με θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) μέχρι να αποκτήσει όξινο pH περίπου ίσο με 2.2. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά την εναπόθεση κυμάνθηκε

από 65°C έως και 75°C. Όταν η επιθυμητή θερμοκρασία είχε επιτευχθεί τα δοκίμια τοποθετούνταν στο διάλυμα και περιστρέφονταν με 500 σαλ σε τάση 1000 mV. Τα δοκίμια παρέμειναν εντός του διαλύματος για 4 ώρες, γιατί η οξειδωμένη επιφάνεια του νικελίου κατέστησε δύσκολη την εναπόθεση του CdSe, έτσι ώστε η τιμή του φορτίου να είναι κοντά στην επιθυμητή δηλαδή στο εύρος 6C -7C, ενώ η επιφάνεια του δοκιμίου απέκτησε γκριζο ομοιόμορφο χρώμα.

### Γραφήματα XRD

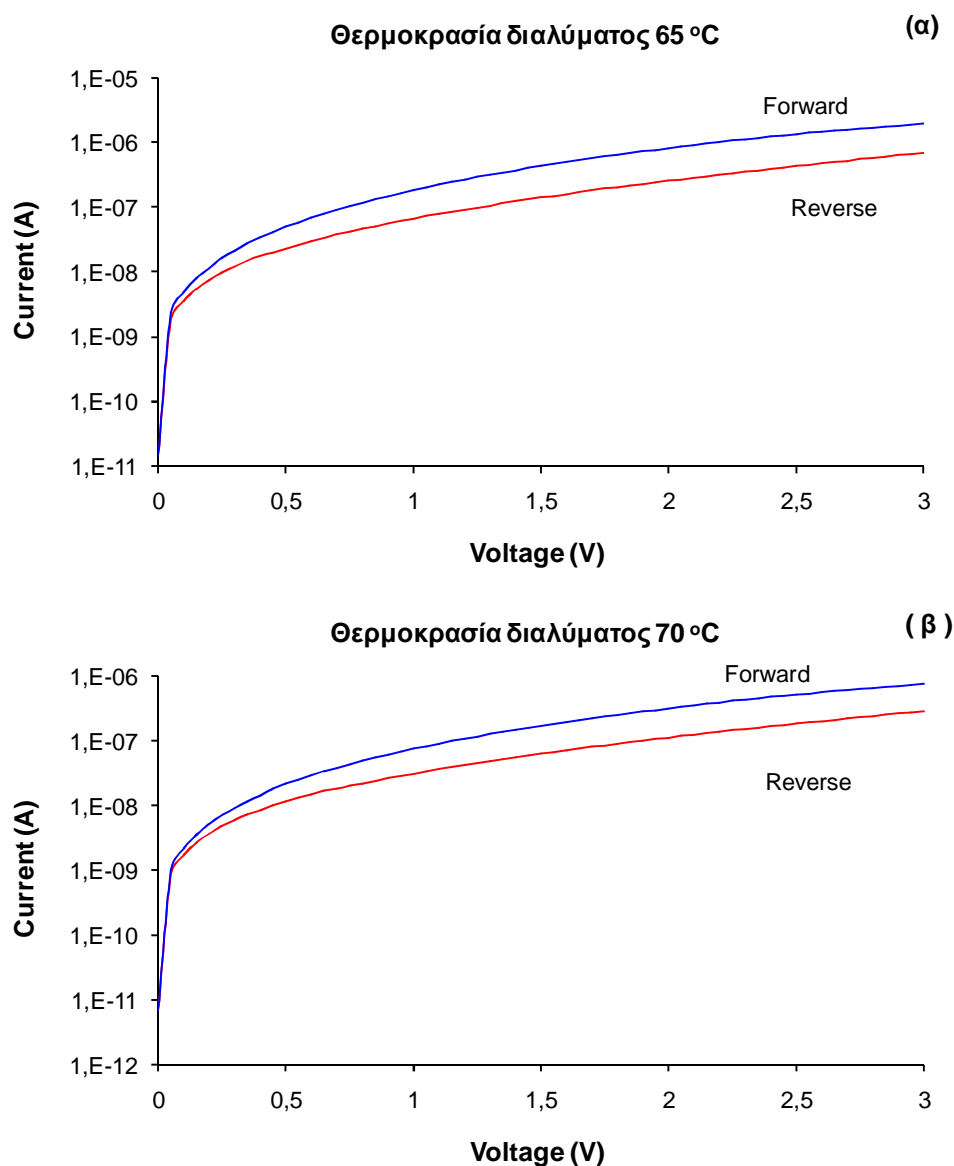
Σύμφωνα με τα γραφήματα XRD (Σχήμα 5.27) φαίνεται αμυδρά η κορυφή περίθλασης για την κυβική μορφή zinc-blende του CdSe ( $2\theta = 25.3$ ) σε όλες τις θερμοκρασίες διαλύματος, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ενός πολύ λεπτού στρώματος σεληνιούχου καδμίου. Παρατηρούνται επίσης κορυφές οξειδίου του νικελίου (NiO), βεβαιώνοντας την ύπαρξη μονωτικού φιλμ ανάμεσα σε υπόστρωμα και ημιαγωγό για όλες τις θερμοκρασίες διαλύματος. Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρούνται κορυφές που αντικατοπτρίζουν έντονα το υπόστρωμα νικελίου.

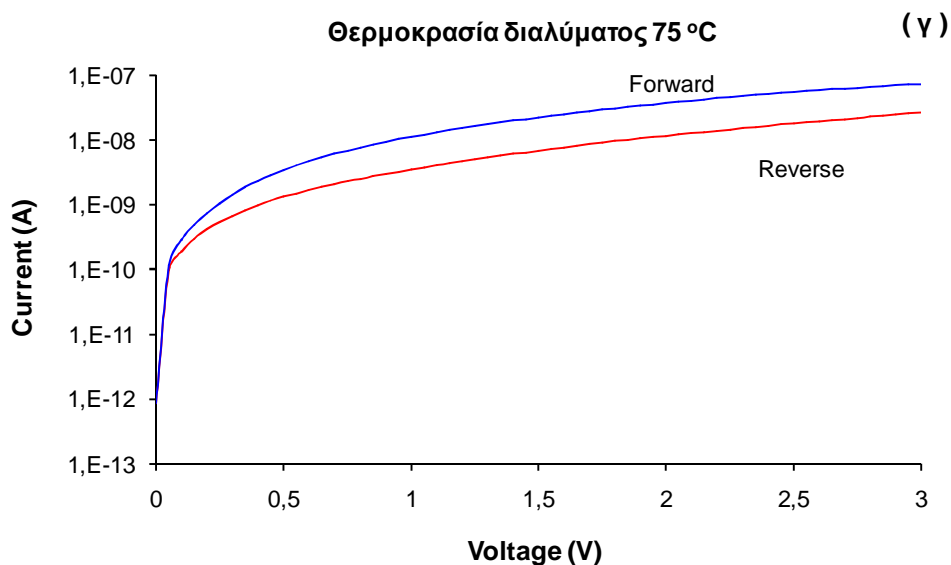


**Σχήμα 5.27** Τυπικά φάσματα XRD υμενίων CdSe σε υπόστρωμα Ni το οποίο έχει υποστεί οξείδωση, σε διάφορες θερμοκρασίες ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

## Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Οι καμπύλες I-V της προκύπτουσας δομής Ni-CdSe-Au (μέταλλο-ημιαγωγός-μέταλλο) δίνονται στο Σχήμα 5.28. Σύμφωνα με τα διαγράμματα I-V παρατηρείται κάποιος βαθμός ανόρθωσης για τα ημιαγωγικά υμένα που παρασκευάστηκαν, αν και αυτές οι επιστρώσεις τείνουν να συμπεριφέρονται περισσότερο ως μικροηλεκτρονικές ωμικές δομές, με την έννοια ότι  $-I(V) = I(-V)$  και η ολική αντίσταση R είναι η ίδια για κάθε τιμή δυναμικού  $|V|$  ή  $-|V|$ . Η ανορθωτική συμπεριφορά της δομής Ni/CdSe/Au είναι ζωτικής σημασίας για την φωτοβολταϊκή μετατροπή, αφού εκμεταλλεύεται το ενσωματωμένο φράγμα δυναμικού για τον διαχωρισμό των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών [14].





**Σχήμα 5.28** Η ανορθωτική/ ωμική συμπεριφορά (στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου) για τα υμένια CdSe σε υπόστρωμα Ni που έχει υποστεί οξείδωση μπορεί να ποικίλλει σημαντικά σε σχέση με την θερμοκρασία του διαλύματος κατά την διάρκεια της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

### Συμπεράσματα

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε σε αυτό το στάδιο της διατριβής ήταν ο προσδιορισμός του τύπου του ημιαγωγού που εναποτίθεται στο δοκίμιο. Η διέλευση ρεύματος στο υπόστρωμα με την διαδικασία της οξείδωσης δεν γίνεται δυνατή και θεωρητικά επιτρέπεται ο χαρακτηρισμός του ημιαγωγού. Η επιβεβαίωση μονωτικού στρώματος υπεράνω του μετάλλου έγινε εφικτή με τη βοήθεια πολυμέτρου σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου. Μετά από τις συνήθεις διαδικασίες χαρακτηρισμού των δοκιμίων προέκυψε:

- Σε θερμοκρασίες 65°C - 70 °C το φορτίο το οποίο διαπερνούσε το δοκίμιο κυμαίνονταν από 5.5C – 9.2C.
- Σε ότι αφορά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων με βάση τις I-V γραφικές, παρατηρείται ελαφρώς ανορθωτική συμπεριφορά, αν και τείνουν περισσότερο να συμπεριφέρονται ως ωμικές επαφές.
- Από τα γραφήματα XRD, οι κορυφές σεληνιούχου καδμίου είναι πολύ μικρότερες έως αμυδρές συγκριτικά με εκείνες του νικελίου, υποδηλώνοντας πολύ μικρό στρώμα εναπόθεσης ή κακή εναπόθεση.



- Η δημιουργία οξειδίου-μονωτικού στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου πραγματοποιήθηκε με επιτυχία ενώ δυσχεράνθηκε η επικάλυψη σεληνιούχου καδμίου σε αυτό.

Εξαιτίας αυτής της δημιουργίας διόδων κακής ποιότητας θεωρήθηκε πως η περαιτέρω ανάλυση και χαρακτηρισμός των δοκιμίων με απεικονίσεις SEM ήταν μάταιος, αφού άλλωστε φάνηκε πως η δημιουργία υμενίου CdSe σε οξειδωμένο υπόστρωμα ήταν σχεδόν ανεπιτυχής.

### **5.12.3 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε περιβάλλον αζώτου (N<sub>2</sub>) σε δοκίμια νικελίου**

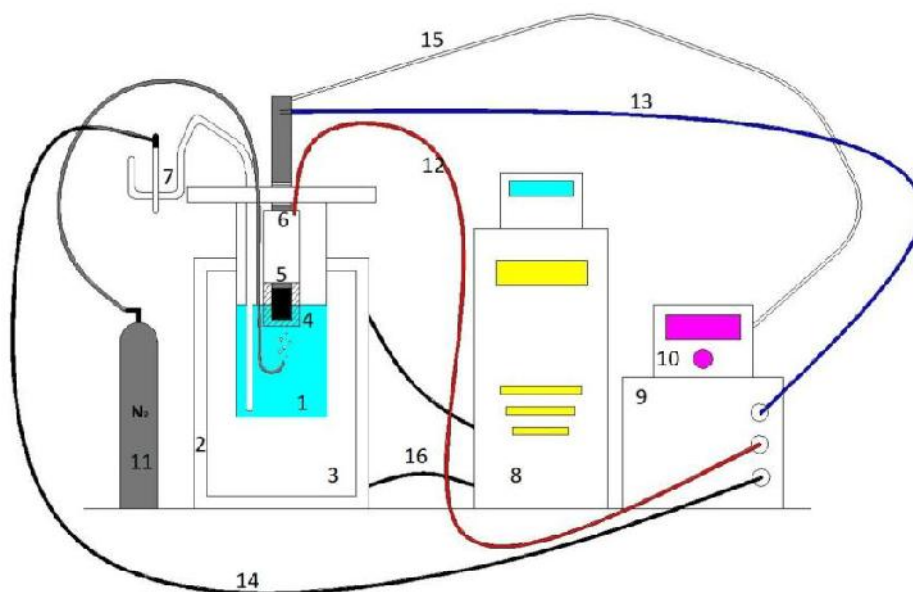
Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία οι επιθυμητές θερμοκρασίες διαλύματος είναι 55 °C, 60 °C και 65 °C. Η επιλογή των θερμοκρασιών του λουτρού γίνεται με κριτήριο τις προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες που έχουν περιγραφεί, οι οποίες έδειξαν πως σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών παρατηρούνται καλύτερες ανορθωτικές συμπεριφορές των δοκιμίων.

Ακολουθείται η ίδια ακριβώς διαδικασία που έχει περιγραφεί και σε προηγούμενες ενότητες ως προς την προετοιμασία των δοκιμίων, αλλά και του λουτρού. Στη συνέχεια προσαρμόζεται το δοκίμιο στον άξονα του ρότορα και όταν το διάλυμα αποκτήσει την κατάλληλη θερμοκρασία βυθίζεται στο λουτρό. Μέσω του ρυθμιστή στροφών θέτουμε την ταχύτητα περιστροφής του ρότορα στις 500 σαλ, ενώ ο διποτενσιοστάτης εφαρμόζει σταθερή τάση ίση με 1000 mV και παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την ηλεκτροαπόθεση, την οποία αφήνουμε να εξελιχθεί για 20 λεπτά.

Στη διάταξη είναι μόνιμα προσαρτημένη μία φιάλη αζώτου η οποία καταλήγει σε ένα σωληνάκι, που στηρίζεται στο καπάκι του ηλεκτρολυτικού κελιού. Από εκεί γίνεται η παροχή αερίου αζώτου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα για τη δημιουργία υμενίων σε περιβάλλον αζώτου. Η παροχή ρυθμίζεται χειροκίνητα από τις βαλβίδες της φιάλης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, και είναι επιθυμητό οι φυσαλίδες του αζώτου να οδηγούνται κατευθείαν στην επιφάνεια του δοκιμίου.



**Σχήμα 5.29** Η φιάλη αζώτου, που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Στο εσωτερικό της φιάλης το άζωτο  $N_2$  βρίσκεται υπό συνθήκες υψηλής πίεσης. Με το άνοιγμα της πρώτης βαλβίδας η πίεση ρυθμίζεται κοντά στην ατμοσφαιρική, ώστε να υπάρχει ροή και τέλος με το άνοιγμα της δεύτερης βαλβίδας το άζωτο ρέει προς το διάλυμά μας. Η ρύθμιση της ροής γίνεται μέσω της βαλβίδας που φαίνεται στο κάτω μέρος του μεταλλικού αγωγού.



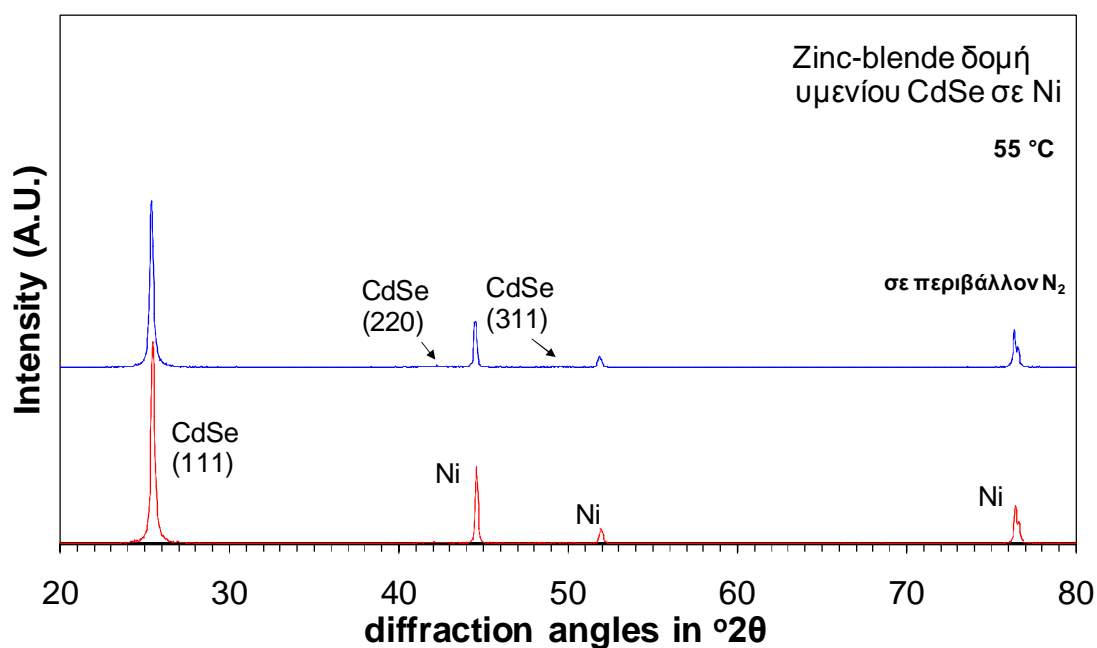
**Σχήμα 5.30** Συνδεσμολογία της πειραματικής διάταξης, όπου:

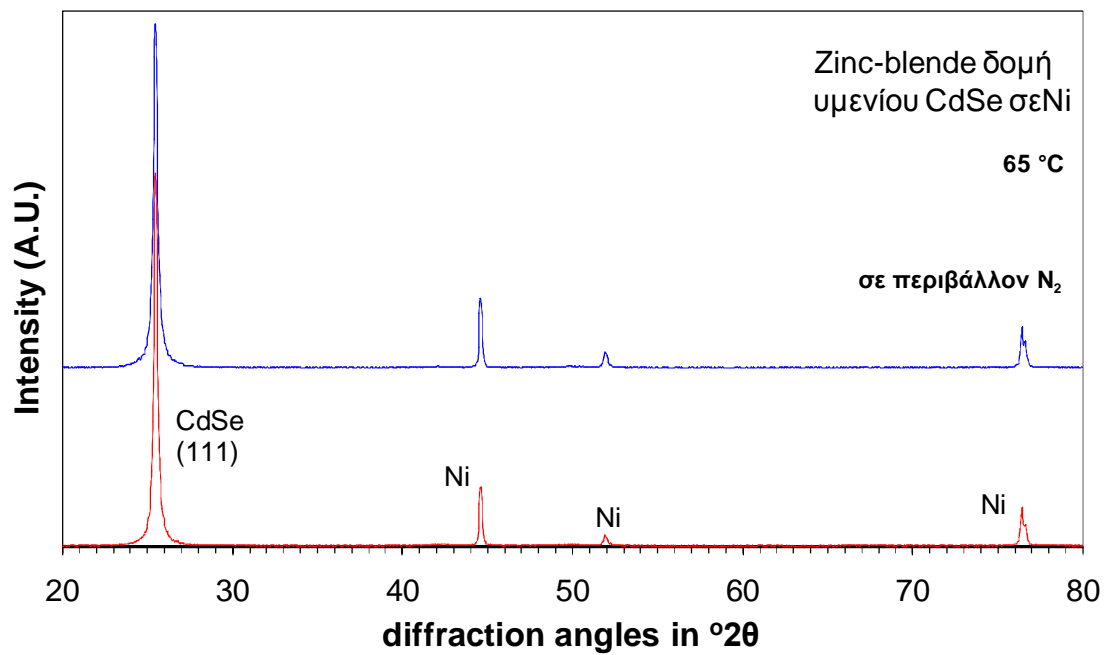
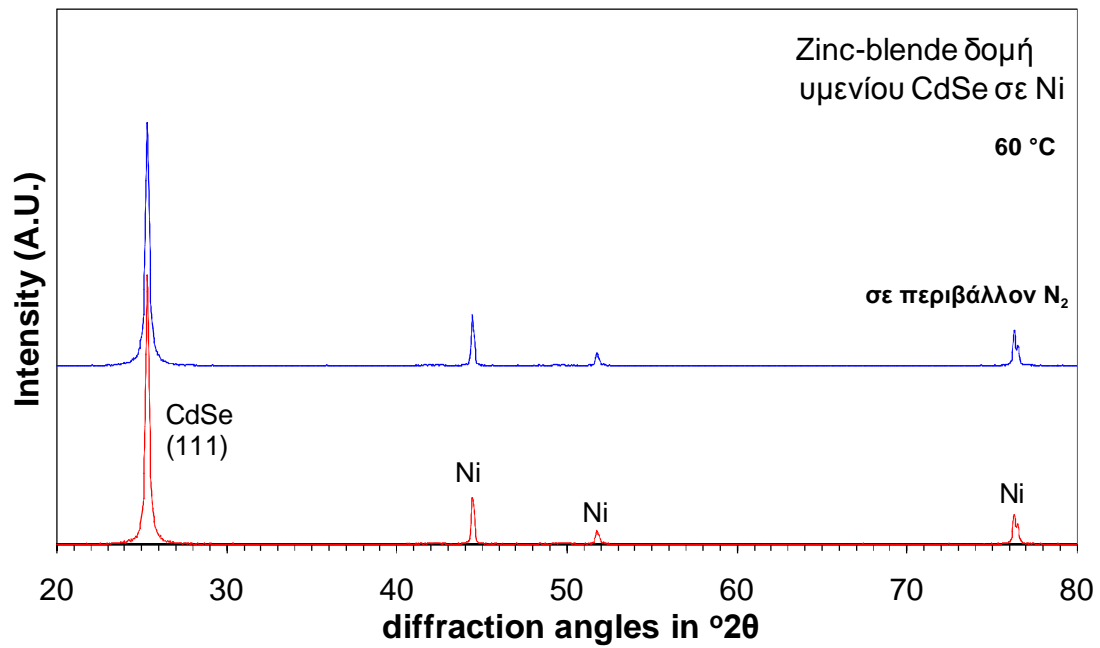
- |   |  |
|---|--|
| 1. Ηλεκτρολυτικό διάλυμα                | 7. Ηλεκτρόδιο αναφοράς                                       |
| 2. Δοχείο με θερμαινόμενα τοιχώματα     | 8. Κυκλοφορητής-θερμαστής                                    |
| 3. Νερό που έμμεσα θερμαίνει το διάλυμα | 9. Διποτενσιοστάτης  |
| 4. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας        | 10. Ρυθμιστής στροφών  |
| 5. Δοκίμιο- ηλεκτρόδιο εργασίας         | 11. Φιάλη αζώτου   |
| 6. Ρότορας                              | 12-13-14-15-16. Καλώδια που συνδέουν τα παραπάνω μεταξύ τους |

## Γραφήματα XRD

Τα υμένια CdSe που κατασκευάστηκαν σε αυτό το στάδιο είχαν τιμή φορτίου- (ρεύμα εναπόθεσης)  $\times$  (χρόνος)- περίπου 6 C. Τα αποτελέσματα του XRD δίνονται στο σχήμα 5.31 και δείχνουν πως τα υμένια CdSe που παρασκευάστηκαν από την ηλεκτρόλυση είναι κυρίως τύπου zinc-blende και εμφανίζουν κυρίως έντονο (111) προσανατολισμό. Οι κορυφές περίθλασης για την κυβική μορφή zinc-blende cubic του CdSe ( $2\theta = 25.3^\circ, 42.3^\circ$ ) εμφανίζονται σε όλες τις θερμοκρασίες διαλύματος. Σε όλα τα φάσματα πολύ έντονες κορυφές κυβικού τύπου (111) CdSe ( $2\theta = 25.3^\circ$ ) παρατηρούνται, με πιο έντονη αυτή που κατασκευάστηκε για θερμοκρασία  $65^\circ\text{C}$ .

Οι κορυφές περίθλασης για το στοιχείο του καδμίου Cd ( $2\theta = 31.8^\circ$ ) ή του σεληνίου Se ( $2\theta=29.8^\circ$ ) δεν παρατηρούνται. Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρούνται κορυφές που αντικατοπτρίζουν το υπόστρωμα νικελίου.



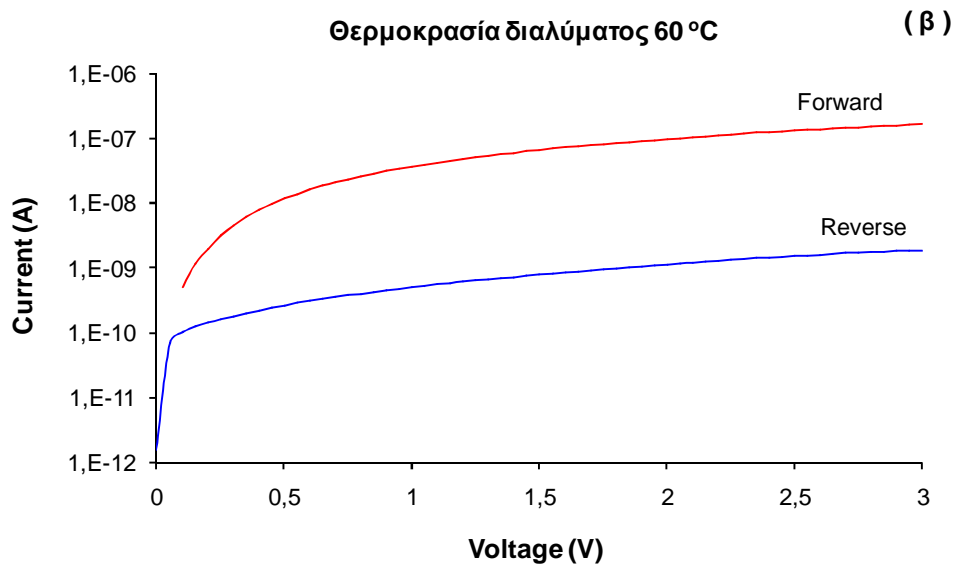
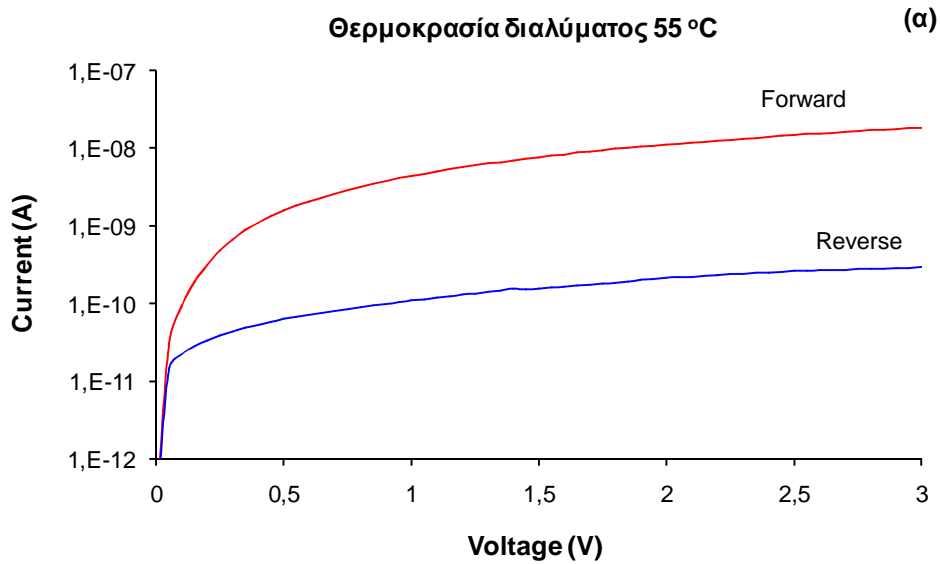


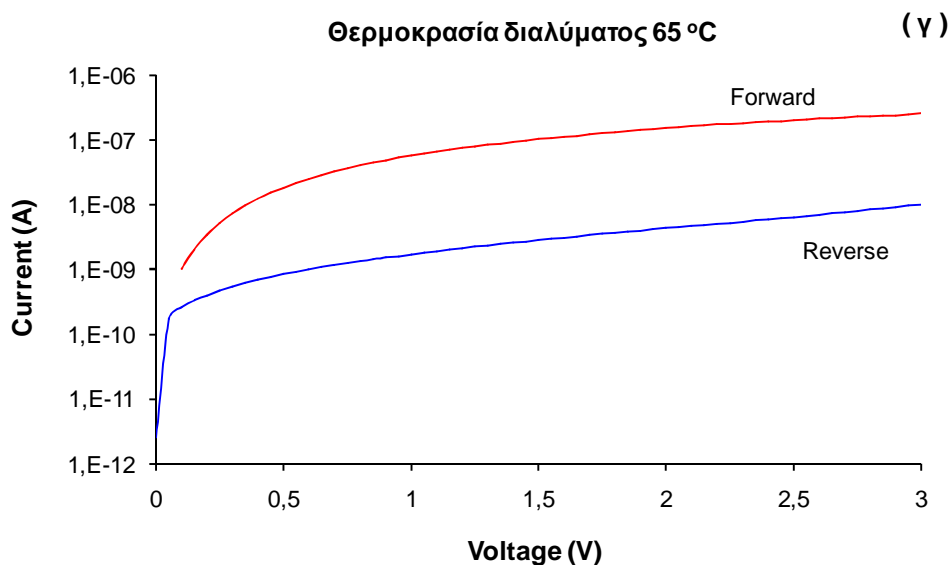
**Σχήμα 5.31** Τυπικά φάσματα XRD υμενίων CdSe σε υπόστρωμα Ni σε διάφορες θερμοκρασίες ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε περιβάλλον αζώτου.

### Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Οι καμπύλες I-V της προκύπτουσας δομής Ni-CdSe-Au (μέταλλο-ημιαγωγός-μέταλλο) δίνονται στο Σχήμα 5.32. Σύμφωνα με τα διαγράμματα I-V Σχήμα 5.32(α,β,γ) παρατηρείται κάποιος βαθμός ανόρθωσης για τα ημιαγώγιμα υμένια που

παρασκευάστηκαν σε όλες τις θερμοκρασίες διαλύματος. Η ανορθωτική συμπεριφορά της δομής Ni/CdSe/Au είναι ζωτικής σημασίας για την φωτοβολταϊκή μετατροπή, αφού εκμεταλλεύεται το ενσωματωμένο φράγμα δυναμικού για τον διαχωρισμό των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων- οπών [14].





**Σχήμα 5.32** Τα υμένα CdSe σε υπόστρωμα Ni που έχουν κατασκευαστεί με την μέθοδο της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σε περιβάλλον αζώτου εμφανίζουν κάποια ανορθωτική συμπεριφορά (στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου) σε όλες τις θερμοκρασίες διαλύματος.

### Συμπεράσματα

Η παρούσα πειραματική διαδικασία είχε στόχο τη μελέτη της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σεληνιούχου καδμίου CdSe σε υπόστρωμα νικελίου (Ni) και την αξιολόγηση της διαδικασίας όταν συντελείται σε περιβάλλον αζώτου (N<sub>2</sub>). Για κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης ( 55 °C, 60 °C και 65 °C ) στόχος ήταν η κατασκευή ενός δοκιμίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και ενός δοκιμίου σε συνθήκες συνεχούς παροχής αζώτου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα παραπάνω δοκίμια μας οδηγούν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ως προς τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος, η διαδικασία χαρακτηρίστηκε από αναμενόμενες και σχετικά υψηλές τιμές, αφού χρησιμοποιήθηκε καινούριο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρήθηκε μικρή μείωση του ρεύματος στα περισσότερα δοκίμια, η οποία οφείλεται στη σταδιακή εξάντληση των ιόντων του διαλύματος καθώς αυτά εναποτίθενται στην επιφάνεια του δοκιμίου.
- Η τιμή του ρεύματος στα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με παροχή αζώτου στην επιφάνειά τους, παρουσιάζει έντονη κυμάτωση γύρω από μια σταθερή μέση τιμή, η οποία οφείλεται στις φυσαλίδες του αερίου που όταν

προσπέφτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου εμποδίζουν στιγμιαία την εναπόθεση των ιόντων.

- Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, οι περισσότερες έχουν ικανοποιητική μορφή ακολουθώντας την μορφή της χαρακτηριστικής I-V μιας διόδου Schottky, παρουσιάζουν δηλαδή ανορθωτική συμπεριφορά. Συγκρίνοντας σε κάθε θερμοκρασία την ανορθωτική συμπεριφορά των δοκιμίων που έγιναν παρουσία αζώτου και χωρίς αυτό, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η παρουσία αζώτου αύξησε τη διαφορά ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση. Ιδιαίτερα στις θερμοκρασίες των 60 °C και 65 °C.
- Τα διαγράμματα XRD, έδωσαν ικανοποιητικά στοιχεία για τη σύνθεση της επιφάνειας του δοκιμίου. Σε όλα τα δοκίμια, η κορυφή του σεληνιούχου καδμίου είναι πολύ υψηλότερη από την κύρια κορυφή του νικελίου, γεγονός που αντιπροσωπεύει επιτυχή εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου και δημιουργία ημιαγωγικού στρώματος στις επιφάνειές τους.
- Η ανορθωτική συμπεριφορά των δοκιμίων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του σεληνιούχου καδμίου στην επιφάνεια των δοκιμίων και παρατηρούμε ότι τα δοκίμια με υψηλή κορυφή σεληνιούχου καδμίου παρουσιάζουν καλύτερη ανορθωτική συμπεριφορά.

#### **5.12.4 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe σε δοκίμια νικελίου μετά από θερμική επεξεργασία σε περιβάλλον αζώτου N<sub>2</sub>**

Για τους σκοπούς της παρούσας πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια CdSe σε υπόστρωμα Ni τα οποία κατασκευάστηκαν σύμφωνα με την ηλεκτρολυτική διαδικασία που έχει ήδη περιγραφεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος για θερμοκρασίες 55°C, 60°C και 65°C.

Τα δοκίμια αυτά θερμάνθηκαν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, αρκετά χαμηλότερα όμως από το σημείο τήξης των υλικών, και στη συνέχεια τα αφέθηκαν να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου ομαλά, ώστε να είναι δυνατή η μελέτη των συνεπειών της συγκεκριμένης μεθόδου θέρμανσης στη λειτουργία τους ως διόδοι και στην κρυσταλλική τους δομή. Στόχος είναι η παρατήρηση τυχόν επίτευξης βελτιώσεων μέσα από τη χρήση της συγκεκριμένης πρακτικής μεθοδολογίας.

Χρησιμοποιήθηκε η θερμαντική διάταξη που περιγράφεται εκτενώς στην παράγραφο 5.6. Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με τη δημιουργία κενού στη

διάταξη και παρέχοντας στη συνέχεια άζωτο προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα οξειδωσης. Σε περιβάλλον αζώτου θερμαίνονται τα δοκίμια που είχαν παραχθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού (55°C, 60°C και 65°C) σε συνθήκες ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος. Η επιθυμητή θερμοκρασία των 400 °C χρειάστηκε 1,5 h για να επιτευχθεί, ενώ τα δοκίμια διατηρήθηκαν σε αυτήν για 2 ακόμα ώρες. Για την παρακολούθηση των διαδικασιών και των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες μετρήσεις:

Μέτρηση της θερμοκρασίας του θερμαντικού θαλάμου (φούρνου) με τη χρήση ενός θερμοζεύγους τοποθετημένου σε επαφή με το θερμαντικό μανδύα, κάτι το οποίο συνεπάγεται μια αδυναμία της ακριβούς γνώσης της θερμοκρασίας εντός του θαλάμου, προσφέρει όμως μια αρκετά καλή προσέγγιση.

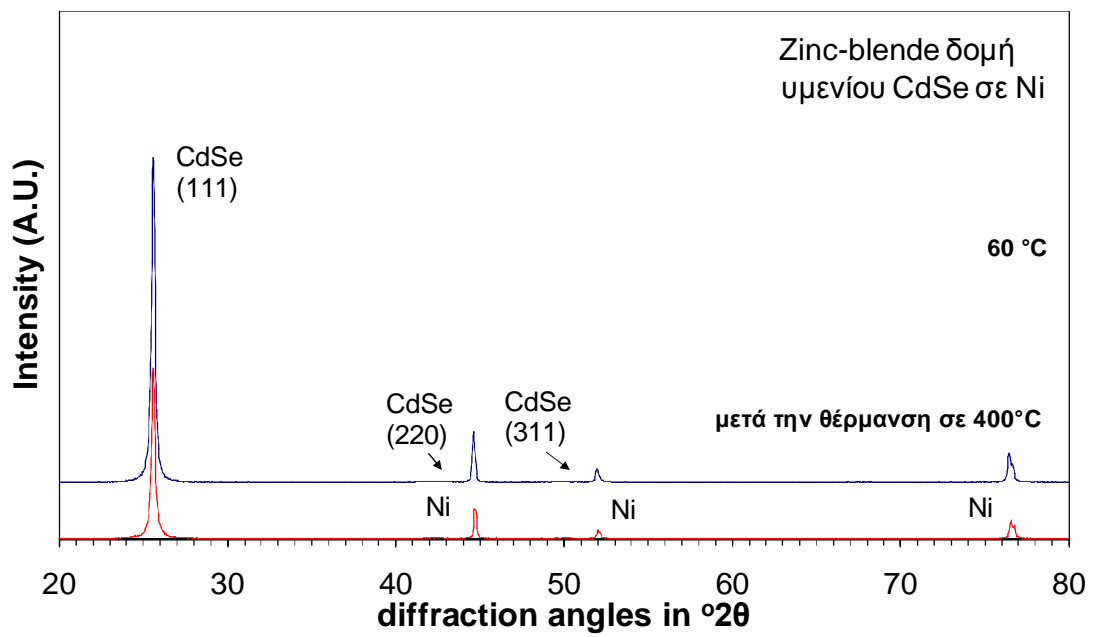
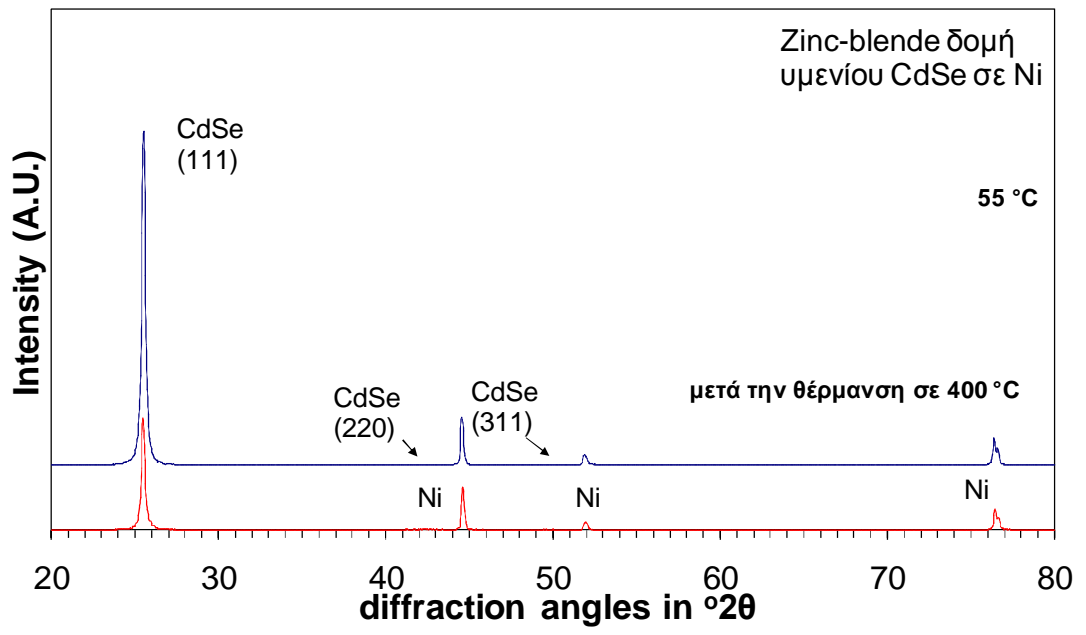
Μέτρηση της θερμοκρασίας εξωτερικών τοιχωμάτων του θερμαντικού θαλάμου με τη χρήση μιας θερμοκάμερας υπερύθρων.

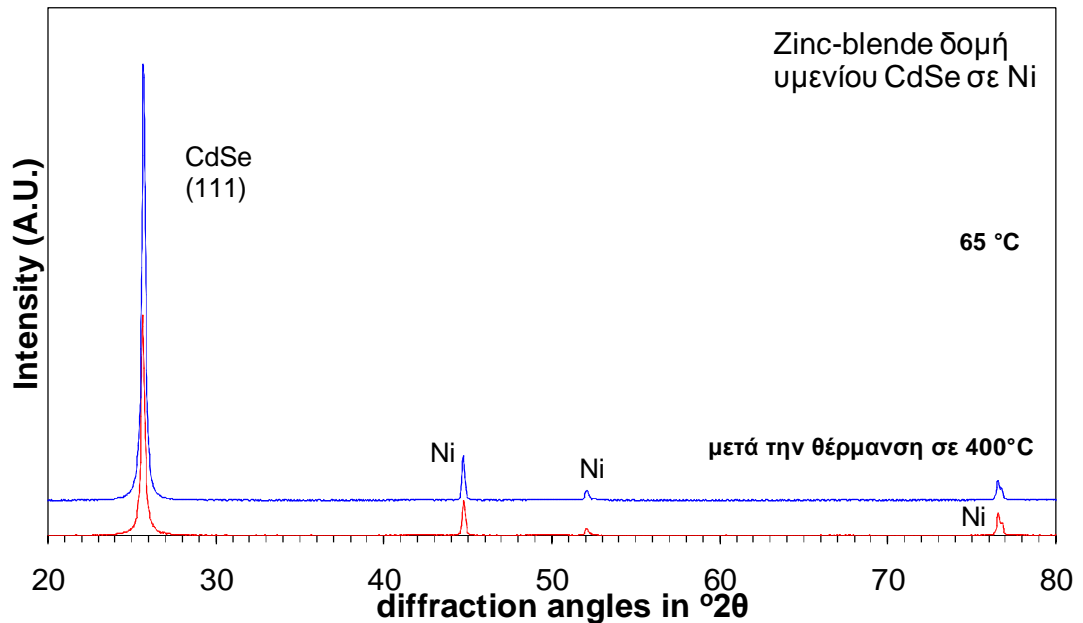
### **Γραφήματα XRD**

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν πριν και μετά την θερμική επεξεργασία χαρακτηρίστηκαν μέσω της ανάλυσης XRD έτσι ώστε να διερευνηθούν οι κρυσταλλικές φάσεις και οποιαδήποτε αλλαγή σε αυτές που μπορεί να προκλήθηκαν από την ανόπτηση. Τα αποτελέσματα του XRD δίνονται στο Σχήμα 5.33 και έχουν κατηγοριοποιηθεί βάσει των θερμοκρασιών του διαλύματος ηλεκτρόλυσης, ενώ αφορούν τα δοκίμια πριν και μετά την θερμική τους επεξεργασία σε περιβάλλον αζώτου. Σύμφωνα με αυτά παρατηρείται πως τα υμένια CdSe που παρασκευάστηκαν από την ηλεκτρόλυση είναι κυρίως κυβικής δομής zinc-blende και εμφανίζουν κυρίως έντονο (111) προσανατολισμό, γεγονός που εντείνεται για τα δοκίμια που έχουν υποστεί θέρμανση παρουσία N<sub>2</sub>. Οι κορυφές περίθλασης για την κυβική δομή zinc-blende του CdSe ( $2\theta = 25.3^\circ, 42.3^\circ$ ) εμφανίζονται σε όλες τις θερμοκρασίες διαλύματος. Σε όλα τα φάσματα πολύ έντονες κορυφές κυβικής δομής (111) CdSe ( $2\theta = 25.3^\circ$ ) παρατηρούνται, με πιο έντονη αυτή που κατασκευάστηκε για θερμοκρασία λουτρού 65°C, πριν και μετά την θερμική επεξεργασία.

Οι κορυφές περίθλασης για το στοιχείο του καδμίου Cd ( $2\theta = 31.8^\circ$ ) ή του σεληνίου Se ( $2\theta = 29.8^\circ$ ) δεν παρατηρούνται. Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρούνται κορυφές που αντικατοπτρίζουν το υπόστρωμα νικελίου.







**Σχήμα 5.33** Τυπικά φάσματα XRD υμενίων CdSe σε υπόστρωμα Ni σε διάφορες θερμοκρασίες ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης που εμφανίζουν κυβική δομή τύπου zinc blende πριν και μετά την θερμική τους επεξεργασία.

### Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

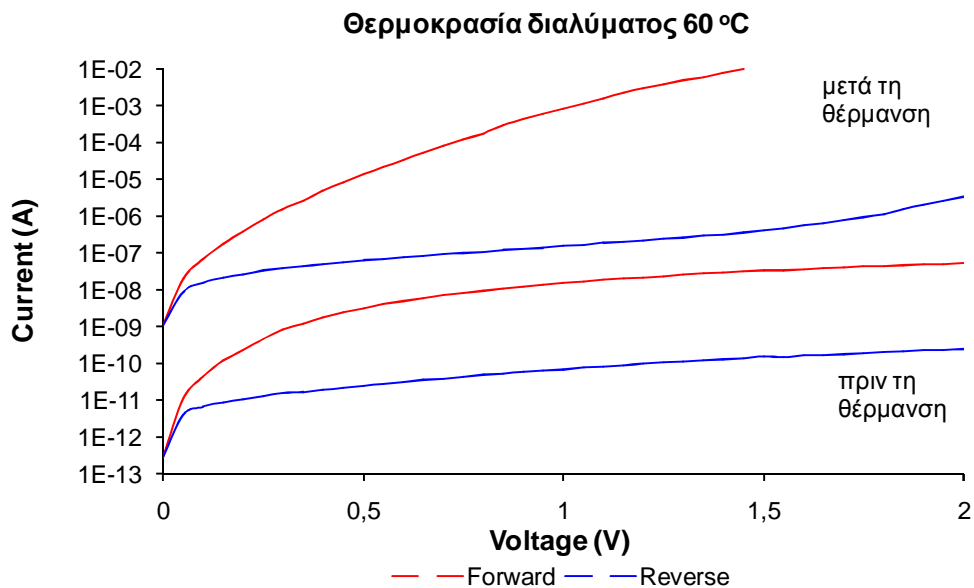
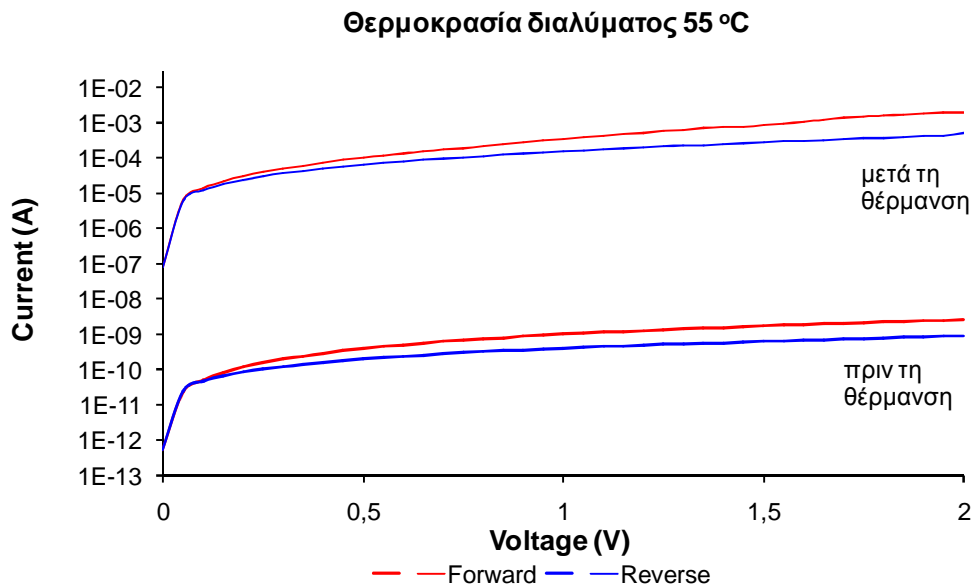
Οι καμπύλες I-V της προκύπτουσας δομής Ni-CdSe-Au (μέταλλο-ημιαγωγός-μέταλλο) δίνονται στο Σχήμα 5.34. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται η ορθή και η ανάστροφη πόλωση για δοκίμια που υπέστησαν ηλεκτρολυτική εναπόθεση CdSe στην ίδια θερμοκρασία διαλύματος πριν και μετά την θερμική τους επεξεργασία για λόγους διευκόλυνσης της μεταξύ τους σύγκρισης. Σύμφωνα με τα διαγράμματα I-V η αγωγιμότητα των ημιαγωγικών δομών έχει ενισχυθεί σημαντικά μετά την θέρμανση σε περιβάλλον αζώτου. Η αύξηση αυτή συνδέεται με τη μείωση του ύψους του φράγματος δυναμικού, γεγονός που οφείλεται πιθανά στη βελτίωση της ποιότητας της κρυστάλλωσης.

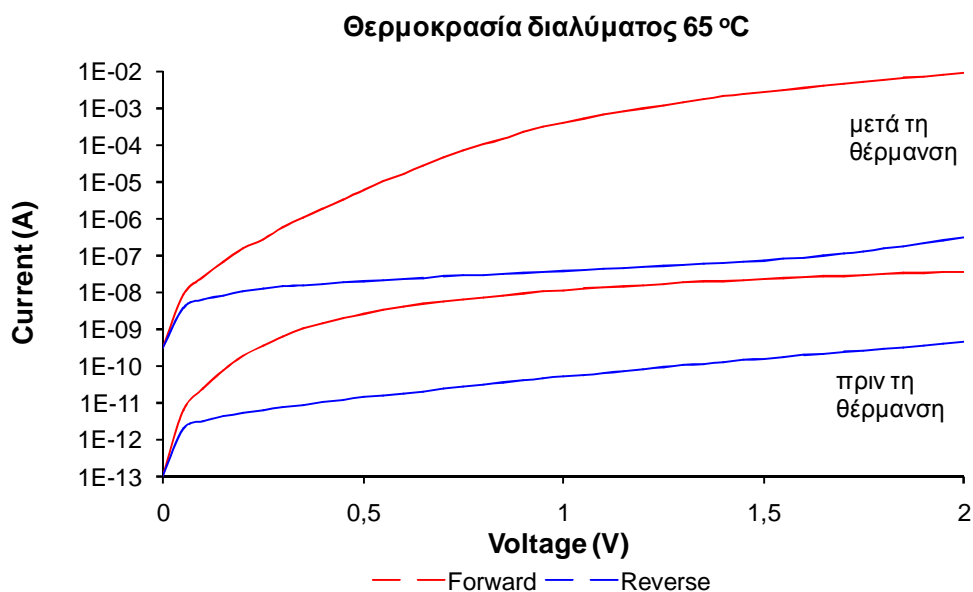
Στο Σχήμα 5.34 παρατηρείται κάποιος βαθμός ανόρθωσης για τα ημιαγωγικά υμένια που παρασκευάστηκαν στις θερμοκρασίες, των 60 °C και 65 °C. Μετά την θερμική επεξεργασία των δοκιμίων η ανορθωτική τους συμπεριφορά τείνει να είναι πιο έντονη, γεγονός που σχετίζεται με την καλύτερα ποιότητα κρυστάλλωσης, όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα XRD. Η ανορθωτική συμπεριφορά της δομής Ni/CdSe/Au είναι ζωτικής σημασίας για την φωτοβολταϊκή μετατροπή, αφού

εκμεταλλεύεται το ενσωματωμένο φράγμα δυναμικού για τον διαχωρισμό των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων- οπών [14].

Χαμηλές θερμοκρασίες λουτρού (55°C) παρέχουν υμένια που δεν εμφανίζουν καμιά ανορθωτική συμπεριφορά. Αυτές οι επιστρώσεις τείνουν να συμπεριφέρονται περισσότερο ως μικροηλεκτρονικές ωμικές δομές, με την έννοια ότι  $-I(V) = I(-V)$  και η ολική αντίσταση  $R$  είναι η ίδια για κάθε τιμή δυναμικού  $|V|$  ή  $-|V|$ .

Η έλλειψη ανορθωτικής συμπεριφοράς μπορεί να οφείλεται στις αλλαγές που προκαλούνται στον ημιαγωγό [15] για τις δομές CdSe σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος, ενώ μπορεί να σχετίζεται με την ύπαρξη προσμίξεων στον ημιαγωγό [16].





**Σχήμα 5.35** Η ανορθωτική/ ωμική συμπεριφορά (στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου) για τα υμένια CdSe σε υπόστρωμα Ni μπορεί να ποικίλλει σημαντικά σε σχέση με την θερμοκρασία του διαλύματος κατά την διάρκεια της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης πριν και μετά την θέρμανση τους σε περιβάλλον αζώτου.

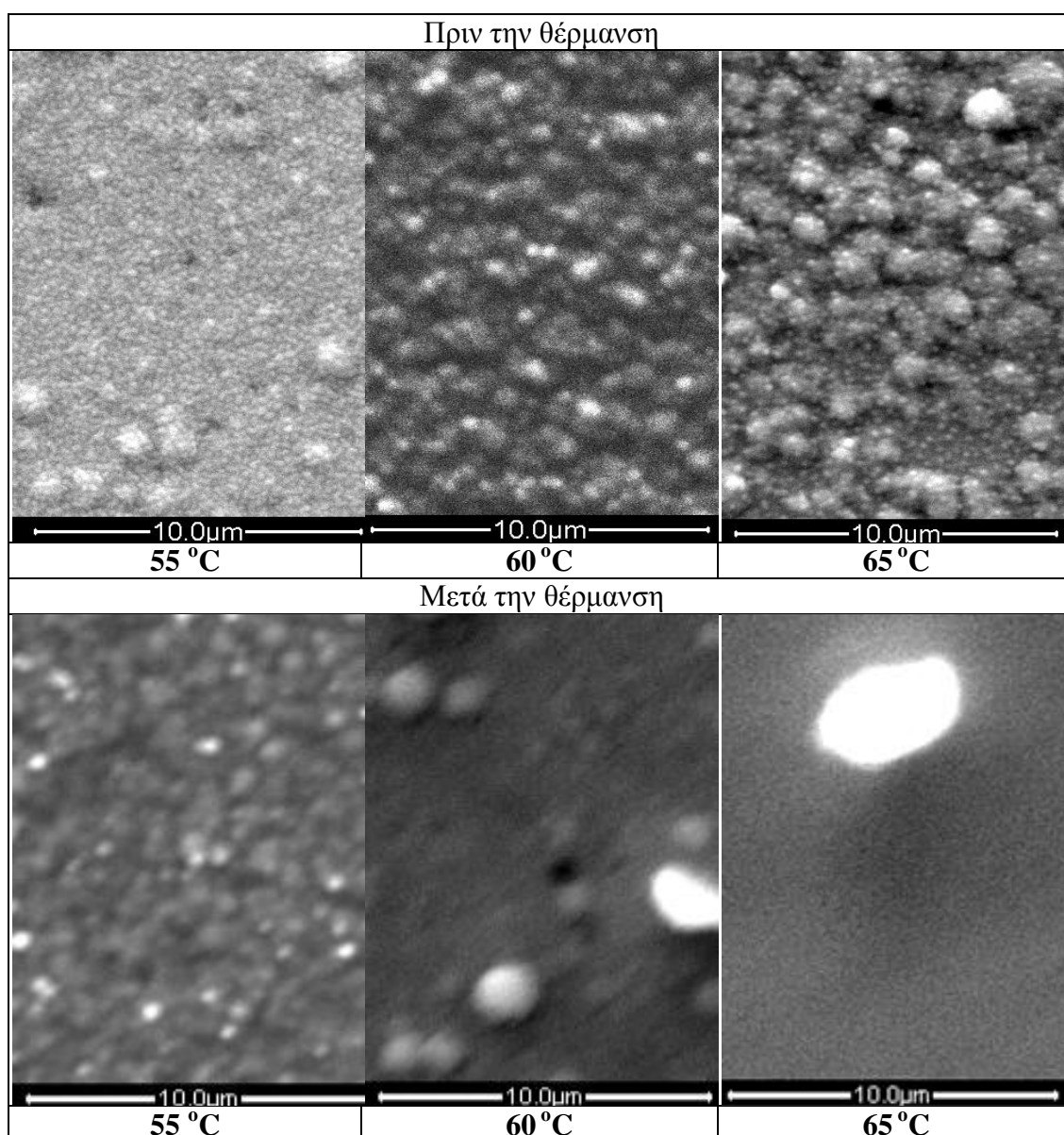
### Χαρακτηρισμός SEM

Η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων CdSe films εξετάστηκε από το SEM. Οι εικόνες που λήφθηκαν δείχνουν συμπαγή πολύκρυσταλλικά φιλμ κανονικής μορφολογίας. Η υψηλή κρυσταλλοποίηση των δειγμάτων CdSe/Ni είναι γενικά στοιχειομετρική και η επιφάνεια τους έχει όψη καθρέπτη. Στο Σχήμα 5.36 δίνονται αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις των υμενίων που έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα νικελίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες διαλύματος (55°C-60°C-65°C).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του SEM, η μικροσκοπική τους εμφάνιση είναι ιδιαίτερα ομαλή, συχνά παρουσιάζοντας μερικές κοκκώδεις αποφύσεις. Η μορφολογία της επιφάνειας στους 55°C παρουσιάζει σφαιρικούς κόκκους (διαμέτρου έως 2 μm) οι οποίοι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι στην επιφάνεια. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος παρατηρείται και αύξηση της συγκέντρωσης των κόκκων.

Μετά την διαδικασία της θέρμανσης σε περιβάλλον αζώτου παρουσιάζεται αύξηση του μεγέθους των κόκκων, αλλά με μείωση της συγκέντρωσης τους. Όλες οι

εναποθέσεις δεν παρουσιάζουν σπασίματα ή κενά (τρύπες) κι έχουν καλή πρόσφυση στα υποστρώματα του νικελίου.



**Σχήμα 5.36** Απεικονίσεις SEM υμενίων CdSe σε υπόστρωμα Ni που έχει εναποτεθεί για διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος πριν και μετά την θέρμανση τους σε περιβάλλον αζώτου.

### Συμπεράσματα

Σκοπός της αυτού του πειραματικού τμήματος της διατριβής ήταν η παρατήρηση και η αξιολόγηση της επίδρασης της θέρμανσης σε περιβάλλον αζώτου στις ανορθωτικές ιδιότητες και την κρυστάλλωση των υμενίων CdSe που

κατασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά για διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος. Αρχική πρόθεση ήταν η επιβεβαίωση της βελτίωσης της κρυστάλλωσης, γεγονός που συμβάλει στις φωτοβολταϊκές ιδιότητες των δοκιμίων, καθώς και η διερεύνηση πιθανής επίδρασης στην κρυσταλλική δομή, κάτι που τελικά δεν παρατηρήθηκε. Τα αποτελέσματα δείχνουν τελικά ότι:

- Σύμφωνα με τα γραφήματα XRD τα υμένια CdSe διατηρούν την κυβική δομή zinc-blende ακόμα και μετά την θέρμανσή τους.
- Μετα την θέρμανση καλύτερη ποιότητα κρυστάλλωσης του Σεληνιούχου Καδμίου.
- Η θερμοκρασία του διαλύματος επηρεάζει τις συνολικές ιδιότητες των υμενίων.
- Οι απεικονίσεις SEM δείχνουν συμπαγή πολυκρυσταλλικά φιλμ κανονικής μορφολογίας. Η μικροσκοπική εμφάνιση είναι ιδιαίτερα ομοιόμορφη, παρουσιάζονται σφαιρικούς κόκκους. Μετά την θέρμανση η συγκέντρωση και το μέγεθος των κόκκων ποικίλλουν τείνουν στη δημιουργία ενός ομογενή κρυστάλλου.
- Σε όλα τα δοκίμια μετά την κάθε θέρμανση παρατηρήθηκε μία αύξηση της αγωγιμότητας τους, η οποία συνδέεται με τη μείωση του ύψους του φράγματος δυναμικού και που παρατηρείται στα διαγράμματα ρεύματος – τάσης για της αντίστοιχες τιμές τάσης, γεγονός που οφείλεται πιθανά στη βελτίωση της ποιότητας της κρυστάλλωσης.
- Η δομή Ni-CdSe μπορεί να εμφανίζει ανορθωτική συμπεριφορά ανάλογα με την θερμοκρασία του λουτρού (60°C - 65°C).
- Ανόρθωση δεν παρατηρείται για υμένια που έχουν κατασκευαστεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (55°C) τα οποία εμφανίζουν ωμικά χαρακτηριστικά στη δομή μέταλλο- ημιαγωγός- μέταλλο.

## Σχετικές δημοσιεύσεις

Athanassopoulou M.D., Mergos J.A., Palaiologopoulou M.D., Argyropoulos T.G., Dervos C.T., Structural and electrical properties of annealed CdSe films on Ni substrate, Thin Solid Films, 520 (21), pp. 6515-6520, 2012.

Athanassopoulou M.D., Argyropoulos Th., Mergos J.A., Novakovic J., Dervos C.T., Formation and characterization of CdSe thin films on Ni substrate, Proceedings of the Mediterranean Electrotechnical Conference -MELECON, art.no. 5476258, pp. 374-377, 2010.

Balafas C.A., Athanassopoulou M.D., Argyropoulos Th., Skafidas P., Dervos C.T., Effect of the diffuse solar radiation on photovoltaic inverter output, Proceedings of the Mediterranean Electrotechnical Conference -MELECON, art. no. 5476340, pp. 58-63, 2010.

Argyropoulos T.G., Novakovic J., Athanassopoulou M.D., Vassiliou P., Mergos J.A., Dervos C.T., Characterization of electrolytically deposited CdSe on Ti substrates, Defect and Diffusion Forum, 297-301, pp. 912-917, 2010.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κ.Δέρβος, Π.Βασιλείου, “Εισαγωγή στα υλικά”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
2. S.O Kasap, “Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων”, Παπασωτηρίου, 2004.
3. Κ.Καγκαράκης, “Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία”, Συμμετρία, 1992.
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium>
5. <http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>
6. [http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium\\_selenide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide)
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
8. “Active Pirani Gauge”, Instruction Manual D021-71-885, Issue E, BOC Edwards, UK.
9. “E2M0.7, E2M1 and E2M1.5 Rotary Vacuum Pumps”, Instruction Manual A371-22-880, Issue G, BOC Edwards, UK.
10. P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delekar and I. S. Mulla, “Chemical deposition of cubic CdSe and HgSe thin films and their characterization ,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 70-75, 2004.
11. S. Nagata and K. Agata, “On the crystal structure of cadmium selenide of selenium rectifier,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 6, pp. 523-524, 1951.
12. I. P. Kalinkin, L. A. Srgeeva, V. A. Aleskovskii, and L. P. Strakhov, *Krystallografiya*, vol. 8, pp. 459, 1963.
13. M.D. Athanassopoulou, Th. Argyropoulos, J.A. Mergos, J. Novakovic, C.T. Dervos, “Formation and Characterization of CdSe Thin Films on Ni Substrate”, 15<sup>th</sup> IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference (MELECON 2010), Valetta, Malta, 25-28/4/2010, pp. 374-377.
14. C. T. Dervos, P. D. Skafidas, J. A. Mergos, and P. Vassiliou, “p-n junction photocurrent modelling evaluation under optical and electrical excitation”, *Sensors*, vol. 4, pp. 58-70, 2004.
15. E. H. Rhoderick, *Metal semiconductor contacts*, Oxford: SP, 1980
16. K. R. Murali, I. Radhakrishna, K. Nagaraja Rao, and V. K. Venkatesan, “Growth of cadmium selenide layers by electrodeposition,” *J. Mater. Sci.*, vol. 25, pp.3521-3523, 1990.
17. Κ.Θ. Δέρβος, “Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και φωτοβολταϊκές διατάξεις”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007.
18. Martin CR (1994) Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach. *Science* 266:1961-1966
19. Huczko A (2000) Template-based synthesis of nanomaterials. *Appl Phys A* 70:365-376
20. Cerdeira F, Torriani I, Motisuke P, Lemos V, and Decker F (1988) Optical and structural properties of polycrystalline CdSe deposited on titanium substrates. *Appl Phys A* 46:107-112
21. Hodes G, Manassen J, and Cahen D (1980) Effect of photoelectrode crystal structure on output stability of Cd(Se,Te)/polysulfide photoelectro-chemical cells. *J Am Chem Soc* 102:5962-5964
22. Gutierrez CMT and Ortega J (1989) Photoelectrochemical study of electrodeposited polycrystalline CdSe in ferro-ferricyanide system. *J Electrochem Soc* 136:2316-2320
23. Norris DJ and. Vlasov YA (2001) Chemical approaches to three-dimensional semiconductor photonic crystals. *Adv Mater* 13:371-376



24. Murali KR, Swaminathan V, and Trivedi DC (2004) Characteristics of nanocrystalline CdSe films. *Sol Energ Mat Sol C* 81:113-118
25. Klein DL, Roth R, Lim KLA, Alivisatos AP, and McEuen PL (1997) A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. *Nature* 389:699-701
26. Jones AC (1997) Developments in metalorganic precursors for semiconductor growth from the vapour phase. *Chem Soc Rev* 26:101-110
27. Aneva Z, Nesheva D, Main C, Reynolds S, Fitzgerald AG and Vateva E (2008) Electrical properties of nanocrystalline CdSe thin films prepared by thermal vacuum evaporation. *Semicond Sci Technol* 23: art. no. 095002
28. Hankare PP, Bhuse VM, Garadkar KM, Delekar SD and Mulla IS (2004) Chemical deposition of cubic CdSe and HgSe thin films and their characterization. *Semicond Sci Technol* 19:70-75
29. Pratt DR, Langmuir ME, Boudreau RA, and Rauh RD (1981) Chemically deposited CdSe thin films for photoelectrochemical cells. *J Electrochem Soc* 128:1627-1629
30. Rajeshwar K, Thompson L, Single P, Kainthla RC, Chopra KL (1981) Photoelectrochemical characterization of CdSe thin film anodes. *J Electrochem Soc* 128:1744-1750
31. Boudreau RA and Rauch RD (1983) Chemical Bath Deposition of Thin Film Cadmium Selenide for Photoelectrochemical Cells. *J Electrochem Soc* 130:513-516
32. Hodes G, Grunbaum E, Feldman Y, Bastide S, and Lévy-Clément C (2005) Variable optical properties and effective porosity of CdSe nanocrystalline films electrodeposited from selenosulfate solutions. *J Electrochem Soc* 152(12):G917-G923
33. Kazacos MS, Skyllas M, and Miller B (1981) Electrodeposition of CdSe films from selenosulfite solution. *J Electrochem Soc* 127:2378-2381
34. Hodes G, Abu-Yaron A, Decker A, and Motisuke P (1987) Three-dimensional quantum-size effect in chemically deposited cadmium selenide films. *Phys Rev B* 36:4215-4221
35. Lincot D (2005) Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films* 487:40-48
36. Nagata S and Agata K (1951) On the crystal structure of cadmium selenide of selenium rectifier. *J Phys Soc Jpn* 6:523-524

