

Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (Μ. Sc.)

## ΤΣΑΚΑΛΟΥ ΑΣΗΜΕΝΙΑ

# Ανάπτυξη και μελέτη της μικροδομής και των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων στο σύστημα BaTiO<sub>3</sub>.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016

Ανάπτυξη και μελέτη της μικροδομής και των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων στο σύστημα BaTiO<sub>3</sub>.

## ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (Μ. Sc.)

## ΤΣΑΚΑΛΟΥ ΑΣΗΜΕΝΙΑ

## Ανάπτυξη και μελέτη της μικροδομής και των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων στο σύστημα BaTiO<sub>3</sub>.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016

## ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Πιστοποιείται ότι η ερευνητική εργασία μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης (M. Sc.) με τίτλο

## «Ανάπτυξη και μελέτη της μικροδομής και των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων στο σύστημα BaTiO<sub>3</sub>.»

the joithtrias tou D.P.M.S. «CHMEIA & TECNOLOGIA YAIKWN»

### Τσάκαλου Ασημένια

παρουσιάστηκε δημόσια και εξετάστηκε στο Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών στις 06/07/2016.

	Καρακασίδης Μιχαήλ	Καθηγητής
		Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
		Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
		Επιβλέπων
<b>N</b> (4)	Παναγιωτόπουλος Ιωάννης	Καθηγητής
Μελη		Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
τριμελούς		Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
επιτροπης		Επιβλέπων
	Γουρνής Δημήτριος	
		Καθηγητής
		Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
		Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

## IQANNINA 2016

#### Πρόλογος

Η παρούσα ερευνητική εργασία μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης (M. Sc.) εκπονήθηκε στα εργαστήρια: α) Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, β) Μαγνητικών Υλικών και γ) Πολυμερικών Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Μέρος των μετρήσεων έγιναν α) στην Μονάδα Περίθλασης Ακτίνων- Χ κόνεως του Οριζόντιου Δικτύου Ερευνητικών Εργαστηριακών Μονάδων και Κέντρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και β) στο εργαστήριο Φυσικής Επιφανειών του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους επιβλέποντες καθηγητές μου, Μιχαήλ Καρακασίδη, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και Ιωάννη Παναγιωτόπουλο, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την άμεση συμπαράσταση και βοήθεια που έδειξαν σε όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής αυτής της εργασίας μέχρι και την ολοκλήρωση της.

Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στο Δημήτριο Γουρνή, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την προθυμία του να αποτελεί μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Ακολούθως, θέλω να ευχαριστήσω τον Κωνσταντίνο Δήμο, Διδάκτορα του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη συμβολή του στην καταγραφή των φασμάτων φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- Χ (XPS) και τη λήψη φωτογραφιών με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), καθώς και τον Αντώνιο Κουλουμπή, υποψήφιο Διδάκτορα του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη βοήθειά του στην απεικόνιση επιφανειών από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM).

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τη Χριστίνα Παπαχριστοδούλου, Διδάκτορα του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την καταγραφή των φασμάτων περίθλασης ακτίνων- X (XRD).

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζει σε κάθε μου επιλογή.

v

#### Περίληψη

Στην παρούσα ερευνητική μεταπτυχιακή εργασία διπλώματος ειδίκευσης (M. Sc.) αναπτύχθηκαν σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένια (φιλμ) τιτανικού βαρίου (BaTiO<sub>3</sub>) λόγω του τεχνολογικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν για εφαρμογές όπως πυκνωτές, μόνιμες μνήμες τυχαίας προσπέλασης, πυροηλεκτρικοί ανιχνευτές και αισθητήρες. Η εργασία διακρίνεται σε δύο μέρη τα οποία είναι το θεωρητικό και το πειραματικό.

Στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται βασικές πληροφορίες για τα διηλεκτρικά υλικά καθώς και τα πιεζοηλεκτρικά, πυροηλεκτρικά και σιδηροηλεκτρικά υλικά. Στην συνέχεια αναπτύσσονται λεπτομερώς οι μέθοδοι ανάπτυξης των λεπτών υμενίων και ακολούθως, παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με τις αρχές λειτουργίας των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό τους.

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει την παρασκευή των πρόδρομων διαλυμάτων, την πειραματική πορεία ανάπτυξης των υμενίων και το χαρακτηρισμό τους. Η σύνθεση των πρόδρομων διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χημική μέθοδο διαλύματος sol- gel. Πιο συγκεκριμένα, τα υμένια που αναπτύχθηκαν βασίζονται στην χρήση αλκοξειδίων ως πρόδρομων ενώσεων, με ή χωρίς την προσθήκη πολυμερούς βελτιωτικού. Η εναπόθεση του υλικού πάνω σε καθαρά υποστρώματα χαλαζία (q), δίσκου (wafer) πυριτίου (Si) και πλατίνας (Pt) έγινε με την εφαρμογή διάφορων χημικών μεθόδων όπως την εμβάπτιση (dip- coating), την χύτευση σταγόνας (drop- casting) και την περιστροφή (spin- coating).

Τα υμένια που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο εναπόθεσης εμβάπτισης (dipcoating), είτε με τη χρήση αλκοξειδίων είτε με την προσθήκη πολυμερούς βελτιωτικού και ανεξαρτήτως του υποστρώματος, του αριθμού των εμβαπτίσεων ή της μέγιστης θερμοκρασίας που επιτεύχθηκε κατά την θερμική τους επεξεργασία, ήταν πολύ λεπτά και δεν έγινε δυνατή η σταθεροποίηση της επιθυμητής κρυσταλλικής φάσης. Με τη μέθοδο εναπόθεσης χύτευσης σταγόνας (drop- casting) επιτεύχθηκαν παχύτερα υμένια και έγινε δυνατή η σταθεροποίηση της κρυσταλλικής φάσης BaTiO<sub>3</sub>. Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι έδωσε ανομοιογενή σε πάχος επικάλυψης υμένια που δεν προσφέρονται για μετρήσεις ιδιοτήτων. Με τη μέθοδο εναπόθεσης περιστροφής (spin- coating) αναπτύχθηκαν υμένια πάνω στα υποστρώματα με ομοιογενείς επιφάνειες. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν ποικίλες κρυσταλλικές φάσεις BaTiO<sub>3</sub>. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες που μπορεί να υπήρξαν κατά την έψηση.

#### Abstract

In this master of science thesis (M. Sc.), ferroelectric thin films of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) were fabricated because of their technological interest for applications such as capacitors, permanent random access memory devices, pyroelectric detectors and sensors. The thesis is divided into two parts, the theoretical and the experimental.

In the theoretical part basic information is presented on dielectric materials and so did piezoelectric, pyroelectric and ferroelectric materials. Moreover, methods for preparing thin films were in depth described and then information on operation principles of techniques that were used so as to characterize the films, was given.

The experimental part comprises the preparation of precursor solutions, experimental development path of the films and their characterization. Synthesis of precursor solutions was carried out by means of chemical sol- gel method. In particular, films were formed based on the use of alkoxides as precursors, with or without the incorporation of conditioning polymer. Various deposition techniques such as dipcoating, drop- casting and spin- coating were used to prepare thin films onto fine polished substrates like quartz (q), wafer silicon (Si) and platinum (Pt).

By using dip- coating techique, films were obtained either with the use of alkoxides or with the incorporation of conditioning polymer, they were too thin to stabilize the desired crystalline phase regardless of substrate, number of dipping or maximum temperature which was reached during the heat treatment. Films which were elaborated with the use of drop- casting method were thick enough to accomplish stabilization of the crystalline BaTiO<sub>3</sub> phase. The drawback of this method is that it provided films with various coating thicknesses which are not suitable for properties measurements. Films compounded onto substrates with the use of spin- coating method, had homogeneous surfaces. However, varying crystalline BaTiO<sub>3</sub> phases were observed. This probably occurred due to different conditions that might have existed during baking.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	v
Περίληψη	vi
Abstract	vii

#### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### Κεφάλαιο 1

## Διηλεκτρικά υλικά

1.1	Διηλεκτρικά υλικά και Χωρητικότητα	2
1.2	Διπολική ροπή και Πολωσιμότητα	6
1.3	Πόλωση και Διηλεκτρική σταθερά	9
1.4	Πολωσιμότητα και Διηλεκτρική σταθερά	.14
1.5	Είδη Ηλεκτρικής πόλωσης	.15
1.6	Εξάρτηση της Διηλεκτρικής σταθεράς από τη Συχνότητα	.17
Βιβλ	ιογραφία	.19

## Κεφάλαιο 2

#### Πιεζοηλεκτρικά, Πυροηλεκτρικά και Σιδηροηλεκτρικά υλικά

2.1	Τα «έδ	ζυπνα» υλικά2	1
2.2	Κρυστ	ταλλική δομή2	2
2.3	Πιεζοι	ηλεκτρικά υλικά2	4
2.4	Πυροι	λεκτρικά υλικά2	6
2.5	Σιδηρ	οηλεκτρικά υλικά2	7
	2.5.1	Προέλευση Αυθόρμητης πόλωσης2	8
	2.5.2	Βρόχοι υστέρησης πόλωσης- πεδίου (P- E) και τάσης- πεδίου (S- E)3	2
	2.5.3	Χαρακτηρισμός Βρόχων υστέρησης3	4
	2.5.4	Μέτρηση Βρόχου υστέρησης πόλωσης- πεδίου (Ρ-Ε)	7
	2.5.5	Σιδηροηλεκτρικά υλικά με Περοβσκιτική δομή3	9
	2.5.6	Το BaTiO <sub>3</sub> ως παράδειγμα Σιδηροηλεκτρικού Περοβσκιτικού υλικού4	.1
2.6	Εφαρμ	ιογές Πιεζοηλεκτρικών, Πυροηλεκτρικών και Σιδηροηλεκτρικών υλικών4	.3
Βιβλ	ιογραφ	ία44	4

## Κεφάλαιο 3

## Μέθοδοι Παρασκευής

3.1	Μέθο	δοι Εναπόθεσης Λεπτών υμενίων (φιλμ)	46	
3.2	Μέθοδος sol- gel			
3.3	Μέθο	δοι Εναπόθεσης sol- gel	51	
	3.3.1	Μέθοδος Εμβάπτισης (dip- coating)	51	
	3.3.2	Μέθοδος χύτευσης Σταγόνας (drop- casting)	54	
	3.3.3	Μέθοδος Περιστροφής (spin- coating)	55	
Βιβλ	ιογραφ	ία	.57	

## Κεφάλαιο 4

## Τεχνικές Χαρακτηρισμού

4.1	Περίθ	Περίθλαση Ακτίνων- Χ (XRD)				
	4.1.1	Βασικές Αρχές				
	4.1.2	Τεχνικά Χαρακτηριστικά	60			
	4.1.3	Αναλυτική περιγραφή Μετρήσεων	61			
4.2	Φασμ	ατοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων- Χ (XPS)	62			
4.3	Μικρα	οσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)	64			
	4.3.1	Διάταξη- Λειτουργία	64			
	4.3.2	Μέτρηση Δυνάμεων	65			
	4.3.3	Είδη Δυνάμεων που μετρούνται	65			
4.4	Ηλεκτ	ρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	66			
4.5	Φασμ	ατοσκοπία Υπερύθρου (IR)	68			
4.6	Φασμ	ατοσκοπία υπεριώδους- ορατού (UV- Vis)	71			
Βιβλ	ιογραφ	ία	73			

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Κεφάλαιο 5

## Λεπτά υμένια στο σύστημα BaTiO3

5.1	Εισαγωγή- Σκοπός εργασίας75
5.2	Σύνθεση λεπτών υμενίων με Χρήση Αλκοξειδίων, Εναπόθεση με τη Μέθοδο Εμβάπτισης (dip- coating) και Χαρακτηρισμός
5.3	Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού, Εναπόθεση με τη Μέθοδο Εμβάπτισης (dip- coating) και Χαρακτηρισμός81
5.4	Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού, Εναπόθεση με τη Μέθοδο χύτευσης Σταγόνας (drop- casting) και Χαρακτηρισμός
5.5	Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού, Εναπόθεση με τη Μέθοδο περιστροφής (spin- coating) και Χαρακτηρισμός92
5.6	Συμπεράσματα- Μελλοντική έρευνα98
Βιβλ	ιογραφία100

## Παράρτημα

I.	Παράθεση πρόσθετων δειγμάτων	102
II.	Συνοπτικοί πίνακες δειγμάτων	109
III.	Μοριακά βάρη αντιδραστηρίων	113

## Ευρετήριο

I.	Εικόνες	115
II.	Πίνακες	117
III.	Σχήματα	118

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Κεφάλαιο 1

### Διηλεκτρικά υλικά

#### 1.1 Διηλεκτρικά υλικά και Χωρητικότητα

Ένας πυκνωτής αποτελείται από δύο αγώγιμα υλικά διαχωρισμένα από ένα μονωτή και απομονωμένα από το περιβάλλον τους. Υπενθυμίζεται ότι οι αγωγοί επιτρέπουν την ελεύθερη κίνηση των ηλεκτρικών αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό τους, αφού τα φορτία αυτά δεν είναι προσαρτημένα σε κάποιο συγκεκριμένο πυρήνα και μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο κενό μεταξύ των ατόμων. Όταν ένα αγώγιμο υλικό τοποθετηθεί εντός ηλεκτρικού πεδίου, τα ελεύθερα φορτία κατανέμονται έτσι ώστε το πεδίο στο εσωτερικό του να μηδενίζεται. Αντίθετα, τα μονωτικά υλικά περιέχουν δέσμια φορτία, τα οποία δεν μπορούν να μετακινηθούν ελεύθερα επειδή είναι προσκολλημένα σε συγκεκριμένα άτομα ή μόρια. Έχουν μόνο τη δυνατότητα να κινούνται λίγο στο εσωτερικό του ατόμου. Γι' αυτό το λόγο τα υλικά αυτά δεν εξουδετερώνουν πλήρως το εξωτερικό πεδίο, το οποίο εισέρχεται στο εσωτερικό τους.<sup>[1]</sup>

Όταν εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού στα άκρα του πυκνωτή, δηλαδή στους οπλισμούς του, τότε ο πυκνωτής φορτίζεται και οι δύο οπλισμοί αποκτούν ίσα αλλά αντίθετα φορτία. Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή ορίζεται ως το πηλίκο της απόλυτης τιμής του φορτίου ενός από τους δύο οπλισμούς, προς την απόλυτη τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των οπλισμών,

$$C = \frac{Q}{V}$$

και είναι πάντοτε θετικός αριθμός. Η μονάδα μέτρησης είναι το Farad [F] και οι συνήθεις χωρητικότητες των ηλεκτρικών οργάνων που χρησιμοποιούμε είναι της τάξης των μF  $(10^{-6}\text{F})$  ή των pF  $(10^{-12}\text{F})$ . Η χωρητικότητα εξαρτάται από τη γεωμετρία του πυκνωτή και το είδος του μονωτικού υλικού που χωρίζει τους οπλισμούς σε απόσταση πολύ μικρότερη σε σχέση με τις διαστάσεις των οπλισμών.<sup>[2]</sup>

Διηλεκτρικά υλικά είναι τα υλικά τα οποία εμφανίζουν πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ως εκ τούτου θεωρούνται ηλεκτρικοί μονωτές (μη μεταλλικά υλικά). Όταν σε αυτά τα υλικά εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, εμφανίζονται φαινόμενα πόλωσης, παρουσιάζοντας έτσι το υλικό δομή ηλεκτρικού διπόλου, αφού τα φορτία διαχωρίζονται. Στα υλικά αυτά το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους (η οποία είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια) και της ζώνης αγωγιμότητας (η οποία είναι κενή) είναι πάνω από 3eV. Συνεπώς, η μετάβαση των ηλεκτρικών φορέων, δηλαδή των ηλεκτρονίων, από τη μία ζώνη στην άλλη είναι αδύνατη και κατά συνέπεια καθίσταται αδύνατη και η διέλευση του ρεύματος. Τα διηλεκτρικά υλικά μπορούν να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το καουτσούκ, το λαδόχαρτο (χαρτί ποτισμένο με παραφίνη), το πλαστικό, το γυαλί, η πορσελάνη, το απεσταγμένο νερό καθώς επίσης και το ήλιο (He).<sup>[3]</sup>

Αν εφαρμόσουμε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε ένα διηλεκτρικό υλικό, τότε δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί παραμόρφωσης της κατανομής φορτίου ενός ατόμου ή ενός μορίου του υλικού, η επιμήκυνση και η περιστροφή του. Έτσι τα διηλεκτρικά υλικά κατατάσσονται σε πολικά και μη πολικά διηλεκτρικά. Σε ατομικό επίπεδο,

- μη πολικά διηλεκτρικά: Είναι τα υλικά τα οποία απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου δεν εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή αφού τα μόριά τους είναι τοποθετημένα συμμετρικά στο χώρο με γεωμετρικό κέντρο συμμετρίας και έτσι τα «κέντρα βάρους» των θετικών φορτίων συμπίπτουν με αυτά των αρνητικών. Όταν εφαρμόσουμε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τα «κέντρα βάρους» των φορτίων μετατοπίζονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία διπολικής ροπής η οποία τείνει να προσανατολιστεί με αυτή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου. Δηλαδή αναπτύχθηκε μία διπολική ροπή εξ επαγωγής από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μη πολικού διηλεκτρικού είναι το μεθάνιο (CH4). (παραμόρφωση επιμήκυνσης)
- <u>πολικά διηλεκτρικά:</u> Είναι τα υλικά των οποίων τα «κέντρα βάρους» των θετικών φορτίων δεν συμπίπτουν με αυτά των αρνητικών. Τα μόρια ενός τέτοιου υλικού έχουν μόνιμη διπολική ροπή με τυχαίες κατευθύνσεις απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Ωστόσο, εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η ροπή του τείνει να προσανατολίσει παράλληλα με αυτό τα ηλεκτρικά δίπολα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα πολικού διηλεκτρικού είναι το υδροχλώριο (HCl). (παραμόρφωση περιστροφής)

Στην πραγματικότητα οι μηχανισμοί επιμήκυνσης και περιστροφής δεν είναι και τόσο ξεκάθαρα διακρίσιμοι. Ακόμα και στην περίπτωση των πολικών διηλεκτρικών παρουσιάζεται κάποια πόλωση λόγο μετατόπισης του φορτίου. Γενικά, είναι ευκολότερο να περιστρέψουμε ένα μόριο, παρά να το επιμηκύνουμε. Όπως θα δούμε παρακάτω, υπάρχουν υλικά στα οποία η πόλωση συνεχίζει να υφίσταται και μετά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου. Και στις δύο περιπτώσεις ωστόσο, το ποσοστό προσανατολισμού των ηλεκτρικών διπόλων εξαρτάται από την ένταση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, όπου όσο μεγαλύτερη είναι τόσο καλύτερα προσανατολίζονται τα δίπολα, και από την θερμοκρασία του υλικού η οποία δρα αντιστρόφως ανάλογα, αφού όσο υψηλότερη είναι τόσο περισσότερο αποπροσανατολίζονται τα δίπολα, λόγο των συνεχών συγκρούσεων μεταξύ τους από τις οποίες καταστρέφεται τοπικά η ευθυγράμμιση, που σχεδόν ποτέ δεν είναι πλήρης. Συνεπώς, με τη δημιουργία ηλεκτρικών διπόλων και την εμφάνιση διπολικής ροπής, το υλικό πολώνεται και δημιουργεί ένα νέο ηλεκτρικού εναντιώνεται με αυτό του εξωτερικού, προκαλώντας έτσι μείωση του εξωτερικού τοπικά. <sup>[4]</sup>

Αν τοποθετήσουμε ένα διηλεκτρικό υλικό ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή, τότε τα πλεονεκτήματα είναι

- μηχανική ενίσχυση του χώρου ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή, αφού μπορεί να συγκρατεί δύο μεγάλα μεταλλικά φύλλα σε πολύ μικρή απόσταση, χωρίς να εφάπτονται,
- 2) <u>αύξηση της μέγιστης δυνατής διαφοράς δυναμικού μεταξύ των οπλισμών του</u> <u>πυκνωτή</u>. Όταν σε ένα μονωτικό υλικό ασκηθεί αρκετά μεγάλο ηλεκτρικό πεδίο τότε το υλικό αυτό υφίσταται διηλεκτρική διάσπαση, το οποίο σημαίνει μερικό ιοντισμό, με αποτέλεσμα τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του υλικού. Ωστόσο επειδή τα διηλεκτρικά υλικά είναι ικανά να αντέξουν σε υψηλότερες τιμές ηλεκτρικού πεδίου, η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στα άκρα του πυκνωτή είναι μεγαλύτερη και έτσι ο πυκνωτής μπορεί να αποθηκεύσει μεγαλύτερα φορτία και κατά συνέπεια μεγαλύτερη ενέργεια.
- 3) <u>αύξηση της χωρητικότητας του πυκνωτή</u>, δεδομένων των μεγαλύτερων διαστάσεων μεταξύ των οπλισμών, παρά όταν υπάρχει κενό. Έτσι αν το διηλεκτρικό υλικό καταλάβει όλο το χώρο ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή, η χωρητικότητά του αυξάνεται κατά ένα παράγοντα κ. Ο συντελεστής

κονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά (απλούστερα ονομάζεται διηλεκτρική σταθερά ή διαπερατότητα ή επιτρεπτότητα και γενικά έχει την ιδιότητα του τανυστή). Είναι καθαρός αριθμός και παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας (κ>1)

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

όπου ε η ηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου και  $\varepsilon_0$  η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού ( $\varepsilon_0$ =8.85 10<sup>-12</sup> F/m). Η διηλεκτρική σταθερά αποτελεί μία σημαντική ιδιότητα των υλικών για το σχεδιασμό πυκνωτών.<sup>[5]</sup>

Οι πυκνωτές κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, στους διηλεκτρικούς και στους ηλεκτρολυτικούς. Και στις δύο περιπτώσεις η αρχή λειτουργείας είναι η ίδια. Διαφέρουν όμως στην κατασκευή και στον τρόπο χρήσης τους. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα είδη των πυκνωτών.

Διηλε	εκτρικοί πυκν	νωτές	Ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές			
σταθερή χωρητικότητα	μεταβλητή	χωρητικότητα	αλουμινίου τανταλίου			ταλίου
<ol> <li>χαρτιού</li> <li>πλαστικού</li> <li>μίκας</li> <li>γυαλιού</li> <li>κεραμικοί</li> </ol>	μεταβλητοί πυκνωτές	ρυθμιζόμενοι πυκνωτές	υγρού ηλεκτρολύτη	στερεού ηλεκτρολύτη	υγρού ηλεκτρολύτη	στερεού ηλεκτρολύτη

Για την κατασκευή πυκνωτών μικρών διαστάσεων χρησιμοποιούνται ως διηλεκτρικά, κεραμικά υλικά όπως μίγματα πυριτιούχου μαγνησίου, αλουμίνας και οξειδίου του ζιρκονίου με πρόσμιξη τιτανίου, βαρίου ή ασβεστίου. Για την σταθεροποίηση του μίγματος ψήνουμε σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι οπλισμοί τοποθετούνται στο κεραμικό με επιμετάλλωση.<sup>[6]</sup>

5

Πολλά από αυτά τα κεραμικά συμπεριλαμβανομένων των υάλων και της πορσελάνης παρουσιάζουν υψηλού βαθμού σταθερότητα διαστάσεων και μηχανική αντοχή. Χαρακτηριστικές εφαρμογές αυτών των υλικών είναι οι γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικής ισχύος, η ηλεκτρική μόνωση, οι βάσεις διακοπτών καθώς και οι θέσεις υποδοχής λαμπτήρων. Για παράδειγμα, ένα τιτανικό κεραμικό όπως το τιτανικό βάριο (BaTiO<sub>3</sub>), μπορεί να παρασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να αποκτήσει εντυπωσιακά υψηλές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς, γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμο για συγκεκριμένες εφαρμογές πυκνωτών.

#### 1.2 Διπολική ροπή και Πολωσιμότητα

Οι ιδιότητες των υλικών εξαρτώνται από την παρουσία εξωτερικών ηλεκτρικών πεδίων, όπως αντίστοιχα και τα ηλεκτρικά πεδία επηρεάζονται από την παρουσία των υλικών. Τα θετικά και αρνητικά φορτία του στερεού μετακινούνται λόγο του πεδίου προς αντίθετες κατευθύνσεις. Έτσι αυτή η παραμορφωμένη κατανομή φορτίου δημιουργεί ένα νέο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο συζευγνύεται με το εξωτερικό. Για παράδειγμα, αν σε ένα μέταλλο εφαρμόσουμε ένα εξωτερικό στατικό ηλεκτρικό πεδίο, τότε τα ηλεκτρόνια του υλικού μετακινούνται με τέτοιο τρόπο που στο εσωτερικό του μετάλλου δημιουργείται ένα νέο ηλεκτρικό πεδίο με κατεύθυνση αντίθετη του εξωτερικά εφαρμοζόμενου, έτσι ώστε να θωρακιστεί πλήρως το υλικό. Στην περίπτωση που το κύκλωμα είναι ανοιγτό, (δηλαδή σε κατάσταση ισορροπίας) το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του μετάλλου είναι μηδέν. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στους μονωτές τα ηλεκτρόνια είναι ισχυρά δεσμευμένα στα άτομα και μετακινούνται ελάχιστα γύρω από τη θέση ισορροπίας τους όταν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Γι΄ αυτό και θωρακίζουν μερικώς το στερεό, με αποτέλεσμα μέρος του πεδίου να εισχωρεί στο εσωτερικό των μονωτών. Εφαρμόζοντας στατικά ηλεκτρικά πεδία στους μονωτές, η παραμόρφωση της κατανομής φορτίου μπορεί να περιγραφεί από ένα σύνολο ηλεκτρικών διπόλων.

Ωστόσο στην περίπτωση που το εφαρμοζόμενο πεδίο εξαρτάται από το χρόνο, όπως στα ηλεκτρομαγνητικά (H/M) κύματα, τα φορτία στο εσωτερικό του στερεού ταλαντώνονται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους, δημιουργώντας ένα νέο μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αλληλοεπιδρά με το πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

6

Η εφαρμογή ενός στατικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα μονωτή έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή κατανομής φορτίου του κάθε ατόμου. Ο πυρήνας ωθείται προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς την αντίθετη. Τα διαχωρισμένα φορτία μεταξύ του θετικού πυρήνα και του αρνητικού ηλεκτρονιακού νέφους σε μία απόσταση, κρατά σε ισορροπία η ηλεκτροστατική έλξη. Ο διαχωρισμός των φορτίων έχει ως συνέπεια τη δημιουργία διπόλου, με εμφάνιση ηλεκτρικής διπολικής ροπής, της οποίας το διάνυσμα έχει κατεύθυνση από το αρνητικό στο θετικό φορτίο. Η ηλεκτρική διπολική ροπή κάθε διπόλου δίνεται από τη σχέση

$$\vec{p} = q\vec{d}$$

όπου q η τιμή του θετικού ή αρνητικού φορτίου και  $\vec{d}$  η απόσταση μεταξύ των δύο φορτίων του διπόλου όπως φαίνονται και στο Σχήμα 1.1.<sup>[7]</sup>





Αν ένα ηλεκτρικό δίπολο βρίσκεται σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο, τότε ασκούνται ίσες και αντίθετες δυνάμεις, μέτρου  $q\vec{E}$  στο θετικό και αρνητικό άκρο οι οποίες εξουδετερώνονται. Ωστόσο, η ηλεκτρική διπολική ροπή σχηματίζει γωνία  $\theta$  με το πεδίο, το οποίο ασκεί μηχανική ροπή πάνω στο δίπολο που δίνεται από την σχέση

$$\tau = \vec{p} \times \vec{E}$$

όπου η κατεύθυνση της  $\tau$  είναι τέτοια ώστε να εξαναγκάζει την  $\vec{p}$  να γίνει παράλληλη με το  $\vec{E}$ . Το ίδιο ισχύει αν ένα πολικό διηλεκτρικό βρεθεί υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Αν τώρα το πεδίο είναι μη ομογενές αποδεικνύεται ότι

$$\vec{F} = (\vec{p} \cdot \vec{\nabla})\vec{E}.$$

Για ένα στερεό η διπολική ροπή του είναι το άθροισμα των ηλεκτρικών ροπών όλων των διπόλων του στερεού

$$\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i = \sum_i q_i \, \vec{d}_i.$$

Για μικρά πεδία (δηλαδή για πεδία που δεν καταστρέφουν το στερεόδιηλεκτρική διάσπαση), η ηλεκτρική διπολική ροπή του ατόμου είναι ανάλογη του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{\tau o \pi}$$

όπου  $\vec{a}$  μία σταθερά (στη γενική της μορφή είναι ένας τανυστής) η οποία εξαρτάται από τις λεπτομέρειες της δομής του ατόμου και ονομάζεται *ατομική πολωσιμότητα*. Το μέγεθος αυτό είναι μικροσκοπικό και εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των μορίων ή ατόμων ενός διηλεκτρικού υλικού.<sup>[8]</sup> Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται μερικές ατομικές πολωσιμότητες οι οποίες έχουν προσδιοριστεί πειραματικά. Το  $\vec{E}_{τoπ}$  είναι το τοπικό πεδίο στη θέση  $\vec{r}$  του ιόντος που προσδιορίζει τη μετατόπιση και την παραμόρφωση της κατανομής του φορτίου του κάθε ιόντος. Το τοπικό πεδίο είναι μικροσκοπικό μέγεθος, το οποίο σε ένα σημείο του διηλεκτρικού μπορεί να είναι πολύ διαφορετικό από αυτό του εφαρμοζόμενου πεδίου που είναι μακροσκοπικό. Η μικροσκοπική αυτή ποσότητα του τοπικού πεδίου δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά.<sup>[9]</sup>

Πίνακας 1.2. Ατομικές πολωσιμότητες. [10]

Ο πίνακας δίνει τις τιμές $10^{-30}$ m <sup>3</sup> της $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ α σε μονάδες									
στοιχείο	Н	He	Li	Be	С	Ne	Na	Ar	К
τιμή	0.66	0.21	12	9.3	1.5	0.4	27	1.6	34

Στα μόρια η κατάσταση είναι λίγο πιο πολύπλοκη επειδή πολώνονται πιο εύκολα σε κάποιες κατευθύνσεις. Αν το πεδίο σχηματίζει κάποια γωνία με τον άξονα του μορίου τότε αναλύουμε σε δύο συνιστώσες τα μεγέθη της ατομικής πολωσιμότητας και του τοπικού πεδίου. Έτσι η διπολική ροπή είναι

$$\vec{p} = \alpha_{\scriptscriptstyle \perp} \vec{E}_{\scriptscriptstyle \perp} + \alpha_{\scriptscriptstyle \parallel} \vec{E}_{\scriptscriptstyle \parallel}.$$

Σε αυτή την περίπτωση η ηλεκτρική διπολική ροπή μπορεί να μην έχει την ίδια κατεύθυνση με το ηλεκτρικό πεδίο.

Κάθε δίπολο δημιουργεί γύρω του ένα ηλεκτρικό πεδίο που ορίζεται από τη σχέση

$$\vec{E}_{\delta\iota\pi}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^5}$$

και επομένως το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από όλα τα δίπολα του στερεού θα δίνεται από τη σχέση

$$\vec{E}_{\delta \iota \pi}(\vec{r}) = \sum_{i} \frac{3(\vec{p}_{i} \cdot \vec{r}_{i})\vec{r}_{i} - r_{i}^{2} \vec{p}_{i}}{4\pi\varepsilon_{0}r_{i}^{5}}$$

και όπως παρατηρούμε το πεδίο είναι ανάλογο του 1/r<sup>3</sup>. Συνεπώς η ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου μέσα στο στερεό επηρεάζεται από αυτό το πεδίο.<sup>[11]</sup>

#### 1.3 Πόλωση και Διηλεκτρική σταθερά

Η διαδικασία προσανατολισμού των διπόλων ονομάζεται πόλωση και είναι η διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου σε ένα σημείο του στερεού

$$\vec{p} = \frac{\sum \vec{p_i}}{V}.$$

Στην περίπτωση που όλα τα άτομα έχουν την ίδια διπολική ροπή, για πυκνότητα των ατόμων Νη πόλωση τότε είναι

$$\vec{P} = N\vec{p}$$

όπου  $\vec{p}$  η διπολική ροπή κάθε ατόμου. Η πόλωση αποτελεί μία μακροσκοπική ποσότητα και υπακούει στις μακροσκοπικές εξισώσεις του Maxwell. Σ' ένα διηλεκτρικό υλικό εμφανίζεται όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο επάγει ή προσανατολίζει τα δίπολα. Έτσι προκαλούνται συσσωρεύσεις δέσμιων φορτίων πυκνότητας

$$\rho_b = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$$

στο εσωτερικό του διηλεκτρικού (χωρική πυκνότητα δέσμιων φορτίων) και

$$\sigma_b = \vec{P} \cdot \hat{n}$$

στην επιφάνειά του (επιφανειακή πυκνότητα δέσμιων φορτίων). Όπου  $\hat{n}$  είναι το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στην επιφάνεια. Επομένως μέσα στο διηλεκτρικό η ολική πυκνότητα φορτίου είναι

$$\rho = \rho_b + \rho_f.$$

Από τις εξισώσεις Maxwell έχουμε

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} = \frac{\rho_b + \rho_f}{\varepsilon_0} = \frac{-\vec{\nabla} \cdot \vec{P} + \rho_f}{\varepsilon_0} = \vec{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}\right) = \rho_f = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f$$

όπου  $\vec{E}$  το συνολικό πεδίο. Η έκφραση της παρένθεσης ορίζεται ως η ηλεκτρική μετατόπιση και συμβολίζεται με το γράμμα  $\vec{D}$ 

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}.$$

Εύκολα αποδεικνύεται επίσης ότι

$$\vec{\nabla} \times \vec{D} = \vec{\nabla} \times \left(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}\right) = \varepsilon_0 \vec{\nabla} \times \vec{E} + \vec{\nabla} \times \vec{P} = \vec{\nabla} \times \vec{P}.$$

Υπάρχει μία ομάδα διηλεκτρικών υλικών για τα οποία η πόλωση  $\vec{P}$  που αναπτύσσεται όταν βρεθούν σε μικρά ηλεκτρικά πεδία είναι ανάλογη του μακροσκοπικού πεδίου

$$\vec{P} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E}$$

όπου  $\chi_e$  είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του μέσου (στη γενική της μορφή είναι ένας τανυστής). Το μέγεθος αυτό είναι αδιάστατο και εξαρτάται από τη μικροσκοπική δομή

του υλικού. Το  $\vec{E}$  είναι το συνολικό πεδίο. Τα διηλεκτρικά που υπακούουν στην παραπάνω σχέση ονομάζονται γραμμικά διηλεκτρικά.

Συνεπώς η ηλεκτρική μετατόπιση για γραμμικά διηλεκτρικά υλικά είναι

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi_e \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon \vec{E}$$

όπου ε ονομάζεται ηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου η οποία συνδέεται με την ηλεκτρική επιδεκτικότητα ως

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_e).$$

Στον κενό χώρο  $\chi_e = 0$  και έτσι  $\varepsilon = \varepsilon_0$ . Γι΄ αυτό το λόγο συνηθίζεται το  $\varepsilon_0$  να λέγεται ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού. Ωστόσο ο όρος αυτός δεν είναι και τόσο ορθός γιατί παρομοιάζει το κενό ως ένα είδος γραμμικού διηλεκτρικού του οποίου η ηλεκτρική διαπερατότητα είναι  $\varepsilon_0$ .<sup>[12]</sup>

Η σχετική διηλεκτρική σταθερά ορίζεται ως ο λόγος της ηλεκτρικής διαπερατότητας του μέσου προς την ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού από τη σχέση

$$\kappa=\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}=1+\chi_e.$$

Στον κενό χώρο  $\vec{P} = 0$ ,  $\chi_e = 0$  και  $\kappa = 1$  οπότε  $\vec{E}_0 = \vec{E}$ . Για γραμμικά διηλεκτρικά μπορούμε επίσης να γράψουμε

$$\vec{P} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E}$$
  

$$\kappa = 1 + \chi_e$$

$$\vec{P} = (\kappa - 1)\varepsilon_0 \vec{E}$$

Οι εξισώσεις του Maxwell φαίνονται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3. Οι εξισώσεις Maxwell στο κενό και στην ύλη και οι σχέσεις μεταξύ των ηλεκτρικών και μαγνητικών μεγεθών.

кеνо́	υλικά	σχέσεις
$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho / \varepsilon_0$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho_f / \varepsilon$	$\vec{E}_0 = \kappa \vec{E} = \vec{E} + \vec{P} / \varepsilon_0$
$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$	$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$
$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$	$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$	$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E}$
$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \partial \vec{E} / \partial t$	$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \partial \varepsilon_0 \kappa \vec{E} / \partial t$	$\vec{M} = \chi_M \vec{H}$

Θα μπορούσε να ισχυριστεί κάποιος ότι αφού τα  $\vec{D}$  και  $\vec{P}$  είναι ανάλογα του  $\vec{E}$ τότε και ο στροβιλισμός όλων αυτών των μεγεθών πρέπει να μηδενίζεται. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει γιατί το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα του  $\vec{P}$  κατά μήκος μιας κλειστής διαδρομής, στο σημείο που ενώνονται δύο μέσα δεν είναι κατ' ανάγκη μηδέν αφού το γινόμενο  $\varepsilon_0 \chi_e$  είναι διαφορετικό για το καθένα. Άρα σύμφωνα με το θεώρημα Stokes ο στροβιλισμός του  $\vec{P}$  δεν μηδενίζεται παντού εντός του βρόχου.

Σε μία ειδική περίπτωση, όπου αν ο χώρος ήταν γεμάτος μόνο με ένα ομογενές γραμμικό υλικό τότε δεν θα υπήρχε πρόβλημα. Θα ίσχυε

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \, \mathrm{kan} \, \vec{\nabla} \times \vec{D} = 0.$$

Έτσι η  $\vec{D}$  μπορεί να υπολογιστεί, σαν να μην υπήρχε το διηλεκτρικό, από τη σχέση

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_0.$$

Η σχέση που συνδέει τα δύο πεδία θα είναι

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_0 \Longrightarrow \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E}_0 \Longrightarrow \vec{E}_0 = \kappa \vec{E}.$$

Στην πραγματικότητα δεν είναι απαραίτητο όλος ο χώρος να είναι γεμάτος από το διηλεκτρικό. Σε περιοχές που το πεδίο είναι μηδέν δεν υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθεί πόλωση. Οπότε είτε συμπεριλάβουμε το διηλεκτρικό είτε όχι δεν έχει σημασία.

Συνοπτικά η διηλεκτρική σταθερά εκφράζει την ικανότητα πόλωσης ενός διηλεκτρικού υπό την επίδραση πεδίου. Μπορούμε να υπολογίσουμε τη διηλεκτρική σταθερά από μετρήσεις της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή από τις σχέσεις

$$\kappa = \frac{V_0}{V} \, \acute{\eta} \, \kappa = \frac{C}{C_0}$$

όπου V<sub>0</sub> και C<sub>0</sub> η διαφορά δυναμικού των οπλισμών και η χωρητικότητα του πυκνωτή αντίστοιχα για το κενό, και V, C η διαφορά δυναμικού των οπλισμών και η χωρητικότητα του πυκνωτή αντίστοιχα παρουσία διηλεκτρικού υλικού. <sup>[13]</sup> Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές σταθερές για διάφορα υλικά.

υλικό	διηλεκτρική σταθερά	υλικό	διηλεκτρική σταθερά		
κενό	1	γυαλί	4-7		
αέρας	1.00059	πορσελάνη	6-8		
ήλιο	1.000068	τιτανιούχο στρόντιο	310		
άζωτο	1.00058	νερό	80.4		
υδρογόνο	1.00025	υδροκυάνιο	158		

Πίνακας 1.4. Διηλεκτρικές σταθερές υλικών σε θερμοκρασία 20°C και πίεση 1 atm. [14]

Το Σχήμα 1.2 δείχνει ένα πυκνωτή με διηλεκτρικό υλικό. Τα επαγόμενα φορτία στην επιφάνεια του διηλεκτρικού δημιουργούν ένα νέο ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του, το οποίο είναι αντίθετο του εξωτερικού. Επομένως μειώνουν το ηλεκτρικό πεδίο και κατά συνέπεια την διαφορά δυναμικού στα άκρα των οπλισμών κατά ένα παράγοντα κ. Έτσι η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνεται κατά κ. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επαγόμενη επιφανειακή πυκνότητα φορτίου στο διηλεκτρικό είναι πάντοτε μικρότερη κατά μέτρο από την επιφανειακή πυκνότητα φορτίου στους οπλισμούς του πυκνωτή. <sup>[15]</sup>





#### 1.4 Πολωσιμότητα και Διηλεκτρική σταθερά

Θεωρούμε ένα ελλειψοειδές δείγμα μέσα σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}_0$ , με τον έναν κύριο άξονά του παράλληλο αυτού του πεδίου. Τότε το μακροσκοπικό πεδίο στο εσωτερικό του δείγματος θα είναι

$$\vec{E}_0 = \kappa \vec{E} = (1 + \chi_e)\vec{E} = \left(1 + \frac{N\vec{P}}{\varepsilon_0\vec{E}}\right)\vec{E} = \vec{E} + \frac{N\vec{P}}{\varepsilon_0}.$$

όπου  $\vec{P}$  η πόλωση η οποία επάγεται στην επιφάνεια του ελλειψοειδούς δείγματος και N μία σταθερά εξαρτώμενη από τη γεωμετρία του υλικού. Για μία επιφάνεια ισχύει N = 1 ενώ για μία σφαίρα  $N = \frac{1}{3}$ .

Για τον υπολογισμό του τοπικού πεδίου σε ένα τυχαίο σημείο, μακριά από την επιφάνεια του ελλειψοειδούς θεωρούμε δύο περιοχές. Μία φανταστική σφαιρική επιφάνεια με κέντρο το προς υπολογισμό τοπικού πεδίου σημείο, και την υπόλοιπη περιοχή του δείγματος. Συνεπώς το πεδίο θα είναι

$$\vec{E}_{\tau o \pi} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$$

τα οποία είναι  $\vec{E}_0$  το εξωτερικό ομογενές πεδίο,  $\vec{E}_1 = -\frac{N\vec{P}}{\varepsilon_0}$ το πεδίο της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου της επιφάνειας του ελλειψοειδούς,  $\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}$ (σχέση Lorentz) το πεδίο της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου της φανταστικής σφαιρικής επιφάνειας και  $\vec{E}_3$  το πεδίο το διπόλων μέσα στην φανταστική περιοχή το οποίο εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση που το δείγμα είναι σφαιρικό  $\vec{E}_3 = 0$ . Άρα προκύπτει

$$\vec{E}_{\tau o \pi} = \vec{E}_0 - \frac{N\vec{P}}{\varepsilon_0} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} = \vec{E} + \frac{(\kappa - 1)\varepsilon_0\vec{E}}{3\varepsilon_0} = \frac{\kappa + 2}{3}\vec{E}.$$

Από τη σχέση διπολικής ροπής και τοπικού πεδίου για ίδια δίπολα καταλήγουμε ότι

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{\tau o \pi} \Longrightarrow \vec{P} = N \alpha \vec{E}_{\tau o \pi} \Longrightarrow (\kappa - 1) \varepsilon_0 \vec{E} = N \alpha \frac{\kappa + 2}{3} \vec{E} \Longrightarrow \frac{\kappa - 1}{\kappa + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N \alpha.$$

Η τελευταία σχέση καλείται σχέση Clausius- Mossotti. Είναι πολύ σημαντική αφού με μία μέτρηση της κ μπορούμε να πάρουμε ποσοτικές πληροφορίες της δομής.

#### 1.5 Είδη Ηλεκτρικής πόλωσης

Όπως είδαμε η πόλωση εκφράζει ποσοτικά το σύνολο των ηλεκτρικών διπόλων ανά μονάδα όγκου [C/m<sup>2</sup>]. Υπάρχουν τρεις βασικές συνεισφορές: η ηλεκτρονιακή, η ιονική και η πόλωση προσανατολισμού.

- <u>ηλεκτρονιακή πόλωση</u>: Αυτός ο τύπος πόλωσης συναντάται σε όλα τα διηλεκτρικά υλικά. Λόγω της άσκησης ηλεκτρικού πεδίου παρατηρείται μετατόπιση του κέντρου του αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονιακού νέφους, σε σχέση με τον θετικά φορτισμένο πυρήνα του ατόμου. Ως εκ τούτου τα άτομα πολώνονται και εμφανίζεται ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα. Επάγεται ως έναν βαθμό σε όλα τα άτομα και διατηρείται μόνο παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου. Λόγο της ατομικής φύσης του φαινομένου η διαδικασία είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.
- 2) ιοντική πόλωση: Όπως δηλώνει το όνομα της εμφανίζεται μόνο σε ιοντικά (NaCl) και διπολικά (H<sub>2</sub>O) υλικά όπου υπάρχουν δηλαδή ιοντικοί δεσμοί. Κάθε ζεύγος ιόντων αποτελεί ένα ηλεκτρικό δίπολο, αλλά η διάταξή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι τέτοια που οδηγεί σε συνολική ηλεκτρική ουδετερότητα. Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο δρα ώστε να τροποποιεί το μήκος των δεσμών των ιόντων, μετατοπίζοντας σε αντίθετες κατευθύνσεις από τη θέση ισορροπίας τα κατιόντα και τα ανιόντα, δημιουργώντας έτσι μία καθαρή διπολική ροπή. Η ιοντική πολωσιμότητα εμφανίζεται με μικρότερους ρυθμούς εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς μάζας μεταξύ των ιόντων και των ηλεκτρονίων. Στην πραγματικότητα αυτό είναι το μόνο είδος πόλωσης που μπορεί να δώσει «αυθόρμητη» πόλωση απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Και σε αυτή την περίπτωση η διαδικασία είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.
- 3) <u>πόλωση προσανατολισμού</u>: Παρουσιάζεται μόνο σε στερεά υλικά που διαθέτουν μόρια με μόνιμη διπολική ροπή τυχαίου προσανατολισμού απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (πολικά μόρια). Η πόλωση έρχεται ως αποτέλεσμα της περιστροφής των μόνιμων ροπών του υλικού προς στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Στην τάση των μορίων για ευθυγράμμιση αντιτίθεται η θερμική ενέργεια. Όσο υψηλότερη είναι η θερμική ενέργεια των διπόλων τόσο πιο δύσκολα προσανατολίζονται. Αυτό το είδος πόλωσης παρουσιάζει μία χρονική καθυστέρηση εξαιτίας της αδράνειας των

ηλεκτρικών διπόλων να προσανατολιστούν κατά τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Είναι πιθανή η εμφάνιση και των τριών ειδών πόλωσης, όπως επίσης πιθανό είναι η συνεισφορά μίας ή περισσοτέρων συνιστωσών για τον υπολογισμό της συνολικής πόλωσης να απουσιάζει ή να είναι αμελητέου μεγέθους σε σχέση με τις άλλες. Τα διηλεκτρικά υλικά συνήθως παρουσιάζουν τουλάχιστον ένα είδος πόλωσης, που εξαρτάται από το υλικό και τον τρόπο εφαρμογής του πεδίου. Η συνολική πόλωση  $\vec{P}$  του υλικού προκύπτει αν αθροίσουμε τις επιμέρους συνιστώσες της πόλωσης. Δηλαδή την ηλεκτρονιακή πόλωση  $\vec{P}_{\eta}$ , την ιοντική πόλωση  $\vec{P}_{t}$  και την πόλωση προσανατολισμού  $\vec{P}_{\pi}$ .

$$\vec{P} = \vec{P}_{\eta} + \vec{P}_{\iota} + \vec{P}_{\pi}.$$

Το Σχήμα 1.3 δείχνει σχηματικά τους πιθανούς μηχανισμούς προέλευσης της ηλεκτρικής πόλωσης. Ο βαθμός στον οποίο κάθε μηχανισμός συμβάλλει στη γενική πόλωση του υλικού εξαρτάται από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. <sup>[16]</sup>



Σχήμα 1.3. Σχηματική προέλευση της ηλεκτρικής πόλωσης.

#### 1.6 Εξάρτηση της Διηλεκτρικής σταθεράς από τη Συχνότητα

Σε πολλές περιπτώσεις το ρεύμα είναι εναλλασσόμενο (ac), δηλαδή το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο αλλάζει κατεύθυνση με το χρόνο. Έτσι ένα διηλεκτρικό υλικό που υφίσταται πόλωση από εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, με κάθε αλλαγή της κατεύθυνσης του πεδίου, τα δίπολα επιχειρούν να επαναπροσανατολιστούν με το πεδίο. Για την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας απαιτείται κάποιο πεπερασμένο χρονικό κάθε πόλωσης αντιστοιχεί ένας διάστημα. Για τύπο ελάχιστος χρόνος επαναπροσανατολισμού. Αυτός ο ελάχιστος χρόνος εξαρτάται από την ικανότητα των συγκεκριμένων διπόλων να επανευθυγραμμίζονται. Το αντίστροφο αυτού του ελάχιστου χρόνου καλείται συχνότητα χαλάρωσης. Στην περίπτωση που η συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου ξεπεράσει τη συχνότητα χαλάρωσης του διπόλου, τότε το δίπολο δεν μπορεί να συνεχίζει να ακολουθεί την μεταβολή της κατεύθυνσης του πεδίου και γι' αυτό δεν θα συνεισφέρει στη διηλεκτρική σταθερά. Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς ενός διηλεκτρικού υλικού στο οποίο παρουσιάζονται και οι τρεις τύποι της πόλωσης συναρτήσει της συχνότητας του πεδίου.



**Σχήμα 1.4.** Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς με τη συχνότητα εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Η ηλεκτρονιακή πόλωση μπορεί να ακολουθήσει εναλλασσόμενα πεδία των οποίων οι συχνότητες κυμαίνονται μεταξύ THz και PHz  $(10^{12}-10^{15}$  κύκλους/δευτερόλεπτο, υψηλότερες από αυτές που αντιστοιχούν στο ορατού), η ιοντική πόλωση ακολουθεί συχνότητες μεταξύ GHz και THz  $(10^9-10^{12}$  κύκλους/δευτερόλεπτο, περιοχή μικροκυμάτων) και η πόλωση προσανατολισμού προκύπτει για συχνότητες της τάξης των MHz έως GHz  $(10^6-10^9$  κύκλους/δευτερόλεπτο). Γι' αυτό τα σιδηροηλεκτρικά υλικά με μόνιμα δίπολα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μικροκυμάτων αφού η διαπερατότητά τους είναι υψηλή για χαμηλές συχνότητες (kHz) αλλά μειώνεται σημαντικά με την συχνότητα. Από το σχήμα φαίνεται ότι κάθε φορά που ένας μηχανισμός πόλωσης σταματά να υφίσταται τότε παρατηρείται απότομη πτώση της τιμής της διηλεκτρικής σταθεράς. <sup>[17]</sup>

Για ένα διηλεκτρικό υλικό στο οποίο ασκείται εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο με τον όρο διηλεκτρικές απώλειες εννοούμε την απορρόφηση ηλεκτρικής ενέργειας από το υλικό αυτό. Οι απώλειες αυτές μπορούν να είναι σημαντικές αν η συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου είναι κοντά στη συχνότητα χαλάρωσης οποιουδήποτε ενεργού τύπου διπόλων του υλικού.

#### Βιβλιογραφία

- [1] Electromagnetism, G. L. Pollack, D. R. Stump, Pearson, 2005
- [2] Classical Electrodynamics, J. D. Jackson, 3<sup>rd</sup> edition, Willey, 1998
- [3] Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Ashcroft, Mermin, Εκδόσεις Α. Γ. Πνευματικός,
   2012
- [4] Physics for Scientists & Engineers, Τόμος ΙΙ, Ηλεκτρομαγνητισμός, 3<sup>rd</sup> edition, Serway, 1990
- [5] Πανεπιστημιακή Φυσική με Σύγχρονη Φυσική, Η. D. Young και R. A. Freedman, Τόμος Β', Ηλεκτρομαγνητισμός- Οπτική, 2<sub>η</sub> Ελληνική Έκδοση, Εκδόσεις Παπαζήση, 2010
- [6] http://www.electroniccircuits.gr/pyknwtes.html
- [7] Φυσική Στερεάς Κατάστασης ΙΙ, Σημειώσεις, Μ. Καμαράτος, Τμήμα Φυσικής
   Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2013
- [8] Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Καταστάσεως, C. Kittel, 5<sub>η</sub> έκδοση, Εκδόσεις
   Α. Γ. Πνευματικός, 1979
- [9] Classical Electromagnetic Theory, J. Venderlinde, 2<sup>nd</sup> edition, Kluwer Academic Publishers, 2004
- [10] Ηλεκτρισμός και Μαγνητισμός (Σειρά Φυσικής του Berkeley, Τόμος 2), 2<sub>η</sub>
   έκδοση, Ε. Μ. Purcell, σελ. 363, New York, 1985
- [11] Κλασική Ηλεκτροδυναμική, Ι. Δ. Βέργαδου, Εκδόσεις Συμεών, 2002
- [12] Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική, David J. Griffiths, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Prentice Hall International, 2010
- [13] Αρχές της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, R. A. Levy, Εκδόσεις Α. Γ. Πνευματικός, 1977
- [14] Handbook of Chemistry and Physics, 67<sup>th</sup> edition, CRC Press, Inc. 1986
- [15] Ferroelectric Devices, Kenji Uchino, Marcel Dekker, Inc. 2000

- [16] Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, William D. Callister, Jr., 5η έκδοση,
   Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [17] Εργαστήριο Υλικών ΙΙΙ, Μαγνητικές, Ηλεκτρικές και Οπτικές Μετρήσεις, Σημειώσεις, Ι. Παναγιωτόπουλος, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, 2014

## Κεφάλαιο 2

## Πιεζοηλεκτρικά, Πυροηλεκτρικά και Σιδηροηλεκτρικά υλικά

#### 2.1 Τα «έξυπνα» υλικά

Συνήθως για τη μελέτη των υλικών σε διάφορες εξωτερικές επιδράσεις μελετάμε μεγέθη με προφανή συσχέτιση. Ωστόσο η μελέτη της σύνδεσης μεταξύ διαφορετικών μεγεθών μπορεί να έχει καινοτόμες εφαρμογές. Τα αγώγιμα υλικά στα οποία δημιουργούνται ρεύματα όταν εφαρμοστεί ηλεκτρική τάση και τα ελαστικά υλικά στα οποία έχουμε ελαστικές παραμορφώσεις με εφαρμογή μηχανικής τάσης αντίστοιχα, είναι κατά κάποιο τρόπο «τετριμμένες» περιπτώσεις υλικών (συνήθεις συνδέσεις). Απ' την άλλη πλευρά, τα πιεζοηλεκτρικά και πυροηλεκτρικά υλικά τα οποία παράγουν ηλεκτρικό πεδίο με την άσκηση μηχανικής τάσης και θερμότητας αντίστοιχα, ονομάζονται «έζυπνα» υλικά (μη-προφανείς συνδέσεις). Τα «έξυπνα» υλικά εκτός από τις λειτουργίες «αισθητήρα» και «ενεργοποιητή», πρέπει να διαθέτουν μία «οδηγούμενη- ελεγχόμενη» ή «επεξεργάσιμη» λειτουργία η οποία να είναι προσαρμόσιμη στις αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών όπως ορίζονται στο Σχήμα 2.1. Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά παρουσιάζουν τα περισσότερα από αυτά τα αποτελέσματα με εξαίρεση τα μαγνητικά φαινόμενα. Γι' αυτό και ονομάζονται «έξυπνα» υλικά.



Σχήμα 2.1. Το σκιαγραφημένο πλαίσιο ορίζει την ύπαρζη των έξυπνων υλικών.

Ο Πίνακας 2.1 απαριθμεί τα διάφορα αποτελέσματα που αφορούν την είσοδο (ηλεκτρικό πεδίο, μαγνητικό πεδίο, τάση, θερμότητα και φως) και την έξοδο (φόρτιση/ ρεύμα, μαγνήτιση, ένταση, θερμοκρασία και φως). Οι μη- διαγώνιοι σύνδεσμοι έχουν αντίστοιχα αντίστροφα ηλεκτροθερμικά και πιεζοηλεκτρικά αποτελέσματα, και οι λειτουργίες «αισθητήρα» και «ενεργοποιητή» μπορούν να πραγματοποιηθούν στα ίδια υλικά.<sup>[1]</sup>

ΕΞΟΔΟΣ

#### ΕΙΣΟΔΟΣ ΣΥΣΚΕΥΗ ΥΛΙΚΟΥ

ΕΞΟΔΟΣ	ΦΟΡΤΙΣΗ ΡΕΥΜΑ	ΜΑΓΝΗΤΙΣΗ	ΕΝΤΑΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΦΩΣ	
ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ	Διηλεκτρική αγωγιμότητα	Ηλ- Μαγ αποτελέσματα	Αντίστροφα Πιεζο- αποτελέσματα	Ηλεκτρο- θερμιδικά αποτελέσματα	Ηλεκρο- οπτικά αποτελέσματα	
ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ	Μαγ- Ηλ αποτελέσματα	Διαπερατότητα	Μαγνητοσυστολή	Μαγνητικο- θερμιδικά αποτελέσματα	Μαγνητο- οπτικά αποτελέσματα	
ΤΑΣΗ	Ιιεζοηλεκτρικά αποτελέσματα	Πιεζομαγνητικά αποτελέσματα	Ελαστική σταθερότητα		Φωτο- ελαστικά αποτελέσματα	
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ	Πυροηλεκτρικά αποτελέσματα		Θερμική διαστολή	Ειδική θερμότητα		
ΦΩΣ	Φωτοβολταϊκα αποτελέσματα		Φωτοσυστολή		Δείκτης διάθλασης	
διαγώνιο	οι σύνδεσμοι			ανιχνευτής		
μη-διαγά	ονιοι σύνδεσμοι	έξυπνα υλικά		ενεργοποιητής		

Πίνακας 2.1. Αποτελέσματα εισόδου και εξόδου σε συσκευή υλικού.

μη-διαγώνιοι σύνδεσμοι

ενεργοποιητής

#### 2.2 Κρυσταλλική δομή

Οι κρύσταλλοι μπορούν να ταξινομηθούν σε 32 ομάδες σημείου σύμφωνα με την κρυσταλλογραφική τους συμμετρία. Αυτές οι ομάδες σημείου με τη σειρά τους διαιρούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι ομάδες σημείου που έχουν κέντρο συμμετρίας και αυτές χωρίς κέντρο συμμετρίας. Στον Πίνακα 2.2 φαίνεται η κρυσταλλογραφική κατηγοριοποίηση σύμφωνα με το κέντρο συμμετρίας ενός κρυστάλλου και την πόλωση. Υπάρχουν 21 μη κεντροσυμμετρικές ομάδες από τις οποίες στις 20 (δηλαδή όλες, με μοναδική εξαίρεση αυτή της κυβικής 432), όταν ασκηθούν οι κατάλληλες πιέσεις επάγονται στις κρυσταλλικές επιφάνειες θετικά και αρνητικά φορτία. Αυτά τα υλικά είναι γνωστά ως πιεζοηλεκτρικά. Η ταξινόμηση των κρυστάλλων παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.

	συμμετρία	κρυσταλλικό σύστημα										
πόλωση		κυβικά		εξαγωνικά		τετραγωνικά		ρομβο- εδρικά		ορθο- ρομβικά	μονο- κλινή	τρι- κλινή
μη πολικά (22)	με κέντρο (11)	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	3m	3	mmm	2/m	
	χωρίς	432 43m	28	622 ōm2	6	422 42m	4	32		222		
πολικά (πυρο- ηλεκτρικά) (10)	κέντρο (21)			6mm	6	4mm	4	3m	3	mm2	2 m	1

Πίνακας 2.2. Κρυσταλλογραφική κατηγοριοποίηση σύμφωνα με το κέντρο συμμετρίας ενός κρυστάλλου και την πόλωση.

Μέσα στο πλαίσιο βρίσκονται τα πιεζοηλεκτρικά.



**Σχήμα 2.2.** Ταξινόμηση κρυστάλλων σύμφωνα με την κεντροσυμμετρικότητα και την πολικότητα της δομής.

Από τις 20 πιεζοηλεκτρικές δομές που υπάρχουν, οι 10 είναι πυροηλεκτρικές, δηλαδή έχουν τη δυνατότητα να εμφανίσουν πόλωση όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία του κρυστάλλου. Τέλος, οι πυροηλεκτρικοί κρύσταλλοι των οποίων η αυθόρμητη πόλωση μπορεί να αντιστραφεί με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ονομάζονται σιδηροηλεκτρικοί. Συνεπώς, όλοι οι σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι είναι και πιεζοηλεκτρικοί. Το αντίστροφο όμως δεν ισχύει πάντοτε.<sup>[2]</sup>

#### 2.3 Πιεζοηλεκτρικά υλικά

Ορισμένοι κρύσταλλοι όταν πιέζονται μηχανικά επάγουν ηλεκτρικό πεδίο, αφού εμφανίζονται ηλεκτρικά φορτία στην επιφάνειά του (ευθύ φαινόμενο), ενώ αντίστροφα όταν τοποθετηθούν σε ηλεκτρικά πεδία παραμορφώνονται (αντίστροφο φαινόμενο). Τα γραμμικά και αντιστρεπτά αυτά φαινόμενα λέγονται πιεζοηλεκτρικά και παρουσιάζουν σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές.<sup>[3]</sup> Ο πιεζοηλεκτρισμός ανακαλύφτηκε το 1880 από τους αδερφούς Pierre και Jacques Curie οι οποίοι παρατήρησαν ότι πιέζοντας μηχανικά σε συγκεκριμένη κατεύθυνση κρυστάλλους, όπως ο χαλαζίας και το άλας Rochelle αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού.<sup>[4]</sup> Τον επόμενο χρόνο προτάθηκε από τον Hankel ο όρος πιεζοηλεκτρισμός, ο οποίος προέρχεται από τις λέξεις «πίεση» και «ηλεκτρισμός», με βάση τα μεγέθη που σχετίζονται με αυτό, ενώ λίγο αργότερα από τον Lipmann προβλέφθηκε θεωρητικά το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.<sup>[5]</sup>

Από τα μεγέθη του ευθύ φαινομένου, ηλεκτρική πόλωση *P* και μηχανική τάση *T*, και αντίστοιχα του αντίστροφου φαινομένου μηχανική παραμόρφωση *S* και ηλεκτρικό πεδίο *E*, ορίζεται ο *πιεζοηλεκτρικός συντελεστής d* ως

$$d = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T.$$

Το μέγεθος αυτό εκφράζει τη μεταβολή της ηλεκτρικής πόλωσης συναρτήσει της μηχανικής τάσης για σταθερό ηλεκτρικό πεδίο και αντίστοιχα τη μεταβολή της μηχανικής παραμόρφωσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου για σταθερή μηχανική τάση.

Αν για ένα κρύσταλλο υποθέσουμε ότι η εφαρμοζόμενη τάση στη διεύθυνση jείναι  $T_j$  και  $P_i$  η επαγόμενη πόλωση στη διεύθυνση i, τότε η γραμμική σχέση που τα συνδέει είναι

$$P_i = d_{ij}T_j.$$

Ομοίως ισχύει

$$S_j = d_{ij}E_i.$$

Η μηχανική τάση και η μηχανική παραμόρφωση ενός υλικού συνδέονται από το νόμο του Hooke ως

$$T_j = c_{ij}S_j$$

όπου ο όρος  $c_{ij}$  εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. <sup>[6]</sup>

Συνεπώς, η ικανότητα των πιεζοηλεκτρικών υλικών να μετατρέπουν την μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική και το αντίστροφο, εκφράζεται από το συντελεστή σύζευξης k<sup>2</sup>

k<sup>2</sup> = μηχανική ενέργεια που μετατρέπεται σε ηλεκτρική δαπανόμενη μηχανική ενέργεια.

Από το παράδειγμα του Σχήματος 2.3 γίνεται απόλυτα κατανοητή η αναγκαιότητα ύπαρξης συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής δηλαδή δομής χωρίς κέντρο συμμετρίας για την εμφάνιση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα παρουσιάζεται μία εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα χωρίς κέντρο συμμετρίας. Απουσία εξωτερικής εφαρμοζόμενης δύναμης το «κέντρο βάρους» θετικών και αρνητικών ιόντων ταυτίζεται.

Στην περίπτωση που εφαρμόσουμε δύναμη κατά τη διεύθυνση y (πίεση παράλληλη στον πολικό άξονα) τα «κέντρα βάρους» θετικών και αρνητικών ιόντων μετατοπίζονται, δημιουργώντας έτσι μία διπολική ροπή  $\vec{p}$  παράλληλη της διεύθυνσης y (δημιουργία αντίθετων φορτίων στα δύο άκρα). Αν τώρα εφαρμόσουμε δύναμη παράλληλη στη διεύθυνση x (έλξη παράλληλη στον πολικό άξονα) τότε μπορεί σε αυτή τη διεύθυνση να μην δημιουργηθεί διπολική ροπή. Μπορεί ωστόσο να δημιουργηθεί σε μία άλλη διεύθυνση για παράδειγμα στην y (αλλαγή του σημείου στα φορτία).



Σχήμα 2.3. Εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα που δεν έχει κέντρο συμμετρίας.
#### 2.4 Πυροηλεκτρικά υλικά

Πυροηλεκτρικά υλικά είναι εκείνα τα οποία λόγο της εξάρτησης της αυθόρμητης πόλωσης από τη θερμοκρασία, όταν η θερμοκρασία του κρυστάλλου μεταβάλλεται, ηλεκτρικά φορτία ανταποκρίνονται στην αλλαγή της αυθόρμητης πόλωσης, εμφανιζόμενα στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Το πυροηλεκτρικό φαινόμενο εμφανίζεται σε υλικά όπως κεραμικά και πολυμερή, καθώς επίσης και σε μονοκρυστάλλους. Το αντίστροφο φαινόμενο του πυροηλεκτρισμού είναι το ηλεκτροθερμικό φαινόμενο. Όλα τα πυροηλεκτρικά είναι και πιεζοηλεκτρικά. Από τη μεταβολή της ηλεκτρικής μετατόπισης D συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας T, ορίζεται ο πυροηλεκτρικός συντελεστής pως

$$p = \frac{\partial D}{\partial T}.$$

Σε κατάσταση ισορροπίας ένας πυροηλεκτρικός κρύσταλλος φαίνεται να είναι ουδέτερος αφού τα επιφανειακά δέσμια φορτία του εξουδετερώνονται από τα ελεύθερα φορτία του περιβάλλοντος. Για παράδειγμα αν σε ένα κρύσταλλο τα κατιόντα είναι μετατοπισμένα ως προς το «κέντρο βάρους» της μοναδιαίας κυψελίδας, εμφανίζεται διπολική ροπή και έπειτα αυθόρμητη πόλωση. Παρατηρώντας το Σχήμα 2.4 της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της μετατόπισης ενός κατιόντος, μπορεί κανείς να δει την ασύμμετρη μορφή της καμπύλης. Σε αυτή βλέπουμε ότι με μία αύξηση της θερμοκρασίας, το κατιόν διεγείρεται και η ενεργειακή του στάθμη αυξάνεται αλλαγή της μέσης θέσης ισορροπίας του κατιόντος. Αυτός είναι και ο λόγος εμφάνισης του πυροηλεκτρικού φαινομένου.



Σχήμα 2.4. Το πυροηλεκτρικό φαινόμενο σε ατομική κλίμακα.

#### 2.5 Σιδηροηλεκτρικά υλικά

Ανάμεσα στους πυροηλεκτρικούς κρυστάλλους υπάρχουν κρύσταλλοι των οποίων τα «κέντρα» των θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν ακόμα και απουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι οι κρύσταλλοι αυτοί παρουσιάζουν αυθόρμητη πόλωση. Όταν η αυθόρμητη πόλωση του διηλεκτρικού, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία, μπορεί να αντιστραφεί από ένα ηλεκτρικό πεδίο χωρίς να υπερβεί μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, που καλείται κρίσιμη θερμοκρασία (θερμοκρασία Curie), τότε το φαινόμενο αυτό ονομάζεται σιδηροηλεκτρισμός και τα υλικά λέγονται σιδηροηλεκτρικά. Η θερμοκρασία Curie είναι χαρακτηριστική κάθε υλικού.<sup>[7]</sup>

Για θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία Curie και απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το υλικό βρίσκεται στη σιδηροηλεκτρική κατάσταση. Στην σιδηροηλεκτρική αυτή φάση ο κρύσταλλος δεν παρουσιάζει συμμετρία και έτσι εμφανίζουν υπάρχουν περιοχές που αυθόρμητη πόλωση, διαφορετικού προσανατολισμού η κάθε μία. Επομένως η συνολική πόλωση του υλικού είναι μηδέν. Οι διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ των σιδηροηλεκτρικών περιοχών καλούνται σιδηροηλεκτρικά τοιγώματα. Πάνω από την θερμοκρασία Curie το υλικό μεταπίπτει σε παραηλεκτρική συμπεριφορά. Στην φάση αυτή ο κρύσταλλος παρουσιάζει συμμετρία οπότε δεν εμφανίζεται αυθόρμητη πόλωση.<sup>[8]</sup> Η θερμοκρασία Curie για διάφορα σιδηροηλεκτρικά υλικά φαίνεται στον Πίνακα 2.3.

υλικό	θερμοκρασία Curie (°C)
BaTiO <sub>3</sub>	123
PbZrO <sub>3</sub>	233
KNbO <sub>3</sub>	435
PbTiO <sub>3</sub>	490

Πίνακας 2.3. Θερμοκρασία Curie για διάφορα σιδηροηλεκτρικά υλικά.

Για να επιτύχουμε επιβολή πόλωσης στον κρύσταλλο, τότε πρέπει για θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία Curie να εφαρμόσουμε ένα ισχυρό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, ενώ ταυτόχρονα να ψύχουμε το υλικό. Έτσι προκύπτει εξαναγκασμένη πόλωση, η οποία είναι προσανατολισμένη κατά την διεύθυνση του πεδίου σε ολόκληρο τον κρύσταλλο. Αν τώρα για θερμοκρασία δωματίου αφαιρέσουμε το πεδίο, η πόλωση παραμένει. Ο άξονας που είναι παράλληλος με την πόλωση είναι γνωστός και ως σιδηροηλεκτρικός άζονας. Οι διάφορες μεταβάσεις του σιδηροηλεκτρικού κρυστάλλου συνοδεύονται πάντα από παραμόρφωση της κρυσταλλικής του δομής. Έχουμε δηλαδή αλλαγές στη συμμετρία του κρυστάλλου, αφού τα όρια των περιοχών αλλάζουν μέγεθος και σχήμα, και στις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Αυτές οι αλλαγές χαρακτηρίζουν και την οποιαδήποτε διηλεκτρική, θερμική, μηχανική και οπτική συμπεριφορά κάθε σιδηροηλεκτρικού υλικού.

Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά δεν περιέχουν σίδηρο. Το όνομά τους προέρχεται από την ομοιότητα της συμπεριφοράς τους με τα σιδηρομαγνητικά υλικά. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι αποτελούν το διηλεκτρικό ανάλογο των σιδηρομαγνητικών υλικών τα οποία παρουσιάζουν μόνιμη μαγνητική συμπεριφορά κάτω τη θερμοκρασία Curie. Για θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία αυτή η μόνιμη μαγνήτιση χάνεται και τα υλικά μεταπίπτουν σε παραμαγνητική συμπεριφορά.<sup>[9]</sup>

Σημαντικό χαρακτηριστικό αποτελεί ότι η πόλωση συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου στη σιδηροηλεκτρική κατάσταση εμφανίζει το φαινόμενο της *υστέρησης* το οποίο δεν υφίσταται όταν ο κρύσταλλος βρίσκεται σε μη σιδηροηλεκτρική κατάσταση (παραηλεκτρική).

#### 2.5.1 Προέλευση Αυθόρμητης πόλωσης

Για λόγους απλότητας, ας υποθέσουμε ότι η διπολική ροπή είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης ενός τύπου ιόντος Α (με ηλεκτρικό φορτίο *q*) σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα. Θεωρείστε την περίπτωση στην οποία η πόλωση προκαλείται από ίση μετατόπιση όλων των ιόντων Α του πλέγματος.

Αυτό το είδος της ιοντικής μετατόπισης μπορεί να προβλεπτεί μέσα από τις δονήσεις του πλέγματος σε μία πεπερασμένη θερμοκρασία. Το Σχήμα 2.5 δείχνει μερικές πιθανές ιδιοδονήσεις του πλέγματος σε έναν περοβσκιτικού τύπου κρύσταλλο. Το (α) δείχνει την αρχική κυβική συμμετρική δομή, το (β) είναι μία συμμετρικά επιμηκυμένη δομή, το (γ) φανερώνει τη σιδηροηλεκτρική μετατόπιση του κεντρικού κατιόντος και το (δ) παρουσιάζει την αντί- σιδηροηλεκτρική μετατόπιση του κεντρικού κατιόντος. Αν μία συγκεκριμένη δόνηση του πλέγματος μειώνει την κρυσταλλική ενέργεια των ιόντων, θα μετατοπίσει και θα σταθεροποιήσει την κρυσταλλική δομή προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια. Ξεκινώντας από την αρχική κυβική δομή (α), αν η (β) γίνει σταθεροποιημένη κατάσταση, μόνο τα οκτάεδρα οξυγόνου είναι παραμορφωμένα χωρίς να δημιουργούν διπολικές ροπές (ακουστικό μοντέλο). Από την άλλη πλευρά, όταν η (γ) ή η (δ) είναι σταθεροποιημένες καταστάσεις, τότε δημιουργούνται διπολικές ροπές (οπτικό μοντέλο). Οι τελικές σταθεροποιημένες καταστάσεις (γ) και (δ) αντιστοιχούν σε σιδηροηλεκτρικές και αντί- σιδηροηλεκτρικές καταστάσεις αντίστοιχα.

Συνεπάγεται ότι, σε κάθε επιμέρους περιοχή ιόντων, υπάρχει ένα τοπικό πεδίο από την περιβάλλουσα πόλωση  $\vec{P}$ , ακόμα κι όταν δεν υπάρχει εξωτερικό πεδίο. Η ιδέα του τοπικού πεδίου φαίνεται στο Σχήμα 2.6.

$$\vec{E}_{\tau o \pi} = \vec{E}_0 + \vec{E}_{\delta \iota \pi} = \vec{E}_0 + \frac{\sum_i 3(p_i \cdot r_i)r_i - r_i^2 p_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i^5} = \left(\frac{\gamma}{3\varepsilon_0}\right)\vec{P}.$$



Σχήμα 2.5. Μερικές πιθανές ιδιοδονήσεις του πλέγματος σε ένα περοβσκιτικό κρύσταλλο.



Σχήμα 2.6. Ιδέα του τοπικού πεδίου.

Αυτό το τοπικό πεδίο είναι η δύναμη που προκαλεί την μετατόπιση των ιόντων. Το  $\gamma$  ονομάζεται παράγοντας Lorentz. Για ένα ισοτροπικό κυβικό σύστημα το  $\gamma$  ισούται με τη μονάδα ( $\gamma$ = 1). Εάν η ιοντική πολωσιμότητα του ιόντος Α είναι *α*, τότε η διπολική ροπή της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου είναι

$$\vec{p}_{\mu\kappa} = \alpha \vec{E}_{\tau o \pi} = \alpha \left( \left( \frac{\gamma}{3\varepsilon_0} \right) \vec{P} \right) = \left( \frac{\alpha \gamma}{3\varepsilon_0} \right) \vec{P}.$$

Η ενέργεια αυτής της διπολικής ροπής (ζεύγος διπόλου- διπόλου) είναι

$$\vec{w}_{\delta\iota\pi} = -\vec{p}_{\mu\kappa}\vec{E}_{\tau o\pi} = -\left(\left(\frac{\alpha\gamma}{3\varepsilon_0}\right)\vec{P}\right)\left(\left(\frac{\gamma}{3\varepsilon_0}\right)\vec{P}\right) = -\left(\frac{\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0}\right)\vec{P}^2.$$

Ορίζοντας το N να είναι ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου, η συνολική ενέργεια της διπολικής ροπής είναι

$$\vec{W}_{\delta\iota\pi} = N\vec{w}_{\delta\iota\pi} = N\left(-\left(\frac{\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0}\right)\vec{P}^2\right) = -\left(\frac{N\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0}\right)\vec{P}^2.$$

Επιπλέον, όταν τα ιόντα Α είναι μετατοπισμένα από τις μη- πολικές θέσεις ισορροπίας τους, η ελαστική ενέργεια αυξάνεται επίσης. Αν η μετατόπιση είναι  $\vec{u}$  και οι σταθερές ελατηρίου *K* και *K'*, τότε η αύξηση της ελαστικής ενέργειας ανά μονάδα όγκου μπορεί να εκφραστεί ως

$$\overrightarrow{W}_{\varepsilon\lambda} = N\left[\left(\frac{K}{2}\right)u^2 + \left(\frac{K'}{4}\right)u^4\right].$$

Εδώ το K' (> 0) είναι η υψηλότερου βαθμού σταθερά δύναμης. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τους πυροηλεκτρολίτες το K'παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του μεγέθους της διπολικής ροπής. Χρησιμοποιώντας ότι

$$\overrightarrow{P} = Nq\overrightarrow{u}$$

όπου qείναι το ηλεκτρικό φορτίο, η ολική ενέργεια είναι

$$\vec{W}_{o\lambda} = \vec{W}_{\delta\iota\pi} + \vec{W}_{\varepsilon\lambda} = \left[ \left( \frac{\kappa}{2Nq^2} \right) - \left( \frac{N\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0^2} \right) \right] \vec{P}^2 + \left[ \frac{\kappa}{4N^3q^4} \right] \vec{P}^4.$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι αυτή μιας μετάβασης Landau με παράμετρο τάξης την πόλωση. Από αυτή μπορεί κανείς να δει ότι αν ο συντελεστής του αρμονικού όρου της ελαστικής ενέργειας είναι ίσος ή μεγαλύτερος από τον συντελεστή του ζεύγους

διπόλου- διπόλου, τότε ο συντελεστής του  $\vec{P}^2$  είναι θετικός (>0) και αν και ο συντελεστής του  $\vec{P}^4$  είναι θετικός (>0), η ενέργεια ελαχιστοποιείται για  $\vec{P} = 0$ . Αυτό σημαίνει ότι τα ιόντα Α παραμένουν στις μη- πολικές θέσεις ισορροπίας. Στην περίπτωση που ο συντελεστής του  $\vec{P}^2$  είναι αρνητικός (<0), το ελάχιστο αντιστοιχεί σε μόνιμη μετατόπιση του ιόντος Α από τη θέση ισορροπίας. Η αυθόρμητη πόλωση μπορεί να εμφανιστεί πιο εύκολα σε περοβσκιτικού τύπου κρυσταλλικές δομές (π.χ. τιτανικό βάριο) λόγω της υψηλότερης τιμής του παράγοντα Lorenz ( $\gamma = 10$ ). Να σημειωθεί επίσης ότι η πόλωση είναι ευαίσθητη με τη θερμοκρασία οδηγώντας σε μεταβάσεις φάσης. Αν υποθέσουμε ότι η ιοντική πολωσιμότητα ενός ιόντος Α αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, ακόμα και αν το υλικό είναι παραηλεκτρικό (συντελεστής  $\vec{P}^2 > 0$ ), σε υψηλή θερμοκρασία αυτή η τιμή θα μπορούσε να γίνει αρνητική με μείωση της θερμοκρασίας, οδηγώντας σε σιδηροηλεκτρική μετάβαση φάσης. Η ενεργειακή εξήγηση της προέλευσης της αυθόρμητης πόλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7. Ενεργειακή εξήγηση της προέλευσης της αυθόρμητης πόλωσης.

### 2.5.2 Βρόχοι υστέρησης πόλωσης- πεδίου (P- E) και τάσης- πεδίου (S- E)

Όλο και πιο σημαντικός, έχει γίνει ο προσδιορισμός της απόδοσης των πιεζοηλεκτρικών υλικών με σκοπό την περεταίρω εφαρμογή τους. Συνεπώς, είναι απαραίτητες οι μετρήσεις των ιδιοτήτων τους όπως η διηλεκτρική σταθερά, οι διηλεκτρικές απώλειες και η πιεζοηλεκτρική μετατόπιση σε υψηλές τάσεις οδήγησης. Η γνώση αυτών των ιδιοτήτων, συμβάλλει στη βελτίωση του σχεδιασμού μιας συσκευής, καθώς επίσης και στον τρόπο επεξεργασίας των πιεζοηλεκτρικών υλικών ώστε να καταστεί δυνατή η παραγωγή ενός ενισχυμένου και πιο ανταγωνιστικού προϊόντος. Η μέθοδος μέτρησης ενός βρόχου *P*- *E* είναι εξαιρετικά απλή και από τις μετρήσεις προκύπτουν πολλές πολύτιμες πληροφορίες. Ένας βρόχος *P*- *E* για μια διάταξη είναι μια γραφική παράσταση του φορτίου ή της πόλωσης\* που αναπτύχθηκε συνανότητα.

Επειδή το φορτίο υπολογίζεται ολοκληρώνοντας το ρεύμα που ρέει καθώς μεταβάλλεται το φορτίο στους οπλισμούς, οποιοδήποτε ρεύμα διαρροής μέσω του διηλεκτρικού έχει σαν αποτέλεσμα την τεχνητή εμφάνιση υστέρησης. Η επίπτωση ρευμάτων διαρροής στην μέτρηση βρόχου υστέρησης μπορεί να γίνει πιο εύκολα κατανοητή από την παρατήρηση των βρόγχων *P- E* για μερικές απλές γραμμικές διατάξεις όπως φαίνονται στο Σχήμα 2.8.

Ο βρόχος *P- Ε* για ένα γραμμικό πυκνωτή (χωρίς ρεύμα διαρροής) είναι μια ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση είναι ανάλογη της χωρητικότητας (τέλειος μονωτής) (α). Αυτό συμβαίνει επειδή για έναν ιδανικό πυκνωτή το ρεύμα ηγείται της τάσης κατά 90° και συνεπώς η φόρτιση (δηλαδή η πλήρωση του ρεύματος με το χρόνο) είναι σε διαφορά φάσης με την τάση. Στην περίπτωση που έχουμε μια ωμική αντίσταση (με ρεύμα διαρροής), το ρεύμα και η τάση είναι σε φάση και έτσι ο βρόχος *P- Ε* είναι ένας κύκλος με κέντρο την αρχή των αξόνων (τεχνητός αδραχτοειδής βρόχος) (β). Αν τώρα ο πυκνωτής και η αντίσταση συνδεθούν παράλληλα, τότε έχουμε το βρόγχο *P- Ε* που εμφανίζεται στο (γ) και ουσιαστικά δείχνει έναν πυκνωτή με απώλειες (με ρεύμα διαρροής), όπου η περιοχή εντός του βρόχου είναι ανάλογη των απωλειών της συσκευής, και η κλίση της εφαπτομένης ανάλογη με την χωρητικότητα (τεχνητός αδραχτοειδής βρόχος που υπερτίθεται στην γραμμική συμπεριφορά). Αν ληφθούν υπόψη λιγότερο ιδανικές διατάξεις, όπως τα μη γραμμικά σιδηροηλεκτρικά υλικά θα εμφανιστεί ένας πραγματικός βρόχος *P- Ε* με εμφανή κορεσμό όπως αυτός του (δ) (τέλειος μονωτής).



Σχήμα 2.8. Βρόγχοι Ρ- Ε για μερικές απλές γραμμικές διατάζεις.

\*Φορτίο και πόλωση αυστηρά μιλώντας είναι διαφορετικά μεγέθη, αλλά για υλικά με υψηλή διηλεκτρική σταθερά μπορούμε να υποθέσουμε ότι είναι ίσα.

Όπως έχουμε αναφέρει η φύση των πιεζοηλεκτρικών υλικών έγκειται σε μια αλλαγή της κατάστασης της πόλωσής τους που συνδέεται με μια πιεζοηλεκτρική τάση. Την εποχή που τα συστήματα μέτρησης του βρόγχου *P- Ε* αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά, η ταυτόχρονη μέτρηση της τάσης *S* ήταν δύσκολη λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας λήψης των δεδομένων και της έλλειψης ευαίσθητων τεχνικών για τη μέτρησή της. Τελευταία, με το σύγχρονο υπολογιστή που έχει μεγάλη βάση δεδομένων και μια πληθώρα εξαιρετικά ευαίσθητων συσκευών μέτρησης της μετατόπισης, η μέτρηση του βρόχου της τάσης συναρτήσει του πεδίου *S- Ε* είναι πιο συχνή, όπως επίσης και η ταυτόχρονη μέτρηση πόλωσης- τάσης- πεδίου *P- S- Ε*. <sup>[10]</sup>

# 2.5.3 Χαρακτηρισμός Βρόχων υστέρησης

Ο βρόχος *P- Ε* μπορεί να δώσει διάφορες πληροφορίες για τη συμπεριφορά ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού. Το Σχήμα 2.9 δείχνει την καμπύλη υστέρησης και τις βασικές παραμέτρους της για ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό. Αυτές οι παράμετροι είναι το συνεκτικό πεδίο (ή πεδίο καταναγκασμού) *Ec*, η παραμένουσα πόλωση *Pr* και η πόλωση κορεσμού *Ps*, οι οποίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους κατασκευαστές υλικών αφού συμβάλλουν στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των υλικών.





Ο βαθμός της μη γραμμικής συμπεριφοράς γίνεται εύκολα αντιληπτός από μια ποιοτική ματιά ενός βρόχου *P*- *E* από τους χρήστες των πιεζοηλεκτρικών κεραμικών. Με την αύξηση του πεδίου αυξάνεται και η πόλωση στο εσωτερικό του υλικού μέχρις ότου φτάσει σε κορεσμό. Στη συνέχεια με μείωση του πεδίου και αλλαγής της κατεύθυνσής του η πόλωση ακολουθεί τη διαδρομή του βρόχου υστέρησης. Όταν το πεδίο μηδενίζεται (E = 0), το σημείο για  $P = P_S$  αναπαριστά την πόλωση κορεσμού ενώ το σημείο για  $P = P_r$  την παραμένουσα πόλωση. Αντίστοιχα το σημείο στο οποίο η πόλωση μηδενίζεται (P = 0) ονομάζεται συνεκτικό πεδίο  $E = E_C$ .

Παρατηρούμε ότι για μικρά πεδία ο βρόχος *P- Ε* μοιάζει με αυτόν της γραφικής παράστασης (γ) του Σχήματος 2.8, ενώ σε πολύ υψηλότερα πεδία οι βρόχοι θα αρχίσουν να ανοίγουν καθώς θα πλησιάζει κορεσμός (γραφική παράσταση (δ) του Σχήματος 2.8).

# Πιεζοηλεκτρικά, Πυροηλεκτρικά και Σιδηροηλεκτρικά υλικά Κεφάλαιο 2

Για την επίτευξη μιας ελεγχόμενης μετατόπισης με έναν πιεζοηλεκτρικό ενεργοποιητή είναι καλύτερα να περιοριστούν τα πεδία σε μικρές τιμές, έτσι ώστε να απομακρύνεται από τη συμπεριφορά υστέρησης. Η πόλωση σχετίζεται με την τάση και εφόσον τα μικρά ρεύματα είναι κάπως πιο εύκολο να μετρηθούν απ' ότι οι μικρές μετατοπίσεις, ο βρόχος *P*- *E* αποτελεί ένα μέσο για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς μετατόπισης. Πράγματι, από ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό σε μη γραμμικό πεδίο, η φόρτιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα βρόχο ανάδρασης για να δώσει γραμμική μετατόπιση.

Η μέτρηση του βρόχου τάσης- πεδίου *S*- *E* είναι σημαντική για εφαρμογές ενεργοποίησης. Η κλίση του βρόχου *S*- *E* είναι ο πιεζοηλεκτρικός συντελεστής d<sub>33</sub>, ο οποίος αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για το σχεδιασμό ενός ενεργοποιητή. Η συμπεριφορά πολλών πιεζοηλεκτρικών υλικών σε σχέση με το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι μη γραμμική και αυτό το φαινόμενο μπορεί να μελετηθεί με ένα σύστημα μέτρησης βρόχου *S*- *E*. Ο βρόχος *S*- *E* μπορεί επίσης να δείξει το ποσό της υστέρησης κατά την εφαρμογή τάσης το οποίο είναι σημαντικό για τη χρήση των υλικών σε εφαρμογές για τον ακριβή εντοπισμό θέσης. Για υψηλά επίπεδα υστέρησης, αυτό μπορεί να σημαίνει ότι χρειάζεται ένα διπολικό παρά ένα μονοπολικό πεδίο ώστε ο ενεργοποιητής να επιστρέψει στη θέση μηδέν. Η μέτρηση του βρόχου *S*- *E* από την εφαρμογή μη γραμμικής τάσης επιτρέπει επίσης την έρευνα με εμφάνιση του «βρόχου πεταλούδας», όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10. Σχηματική απεικόνιση ενός βρόχου S- E που εμφανίζει ένα βρόχο πεταλούδας. Η σχηματική αυτή απεικόνιση προέρχεται από τον τετραγωνισμό των δεδομένων της πόλωσης από το Σχήμα 2.9. (Η τάση είναι συχνά, αλλά όχι πάντα, ανάλογη με το τετράγωνο της πόλωσης.)

Χρησιμοποιώντας μια πιο ποσοτική προσέγγιση του βρόγχου *P*- *E* είναι δυνατό να αποκομίσουμε πληροφορίες για τη χωρητικότητα και τις απώλειες της διάταξης σε μεγάλα πεδία και σε διαφορετικές συχνότητες. Αυτές οι πληροφορίες απαιτούνται για τη ρύθμιση των ηλεκτρονικών δίσκων και τον προσδιορισμό της επίδρασης της αυτόθέρμανσης στο υλικό. Επίσης, η εξέταση του βρόχου *S*- *E* δίνει τη δυνατότητα για την ποσοτικοποίηση της υστέρησης με ένα τρόπο παρόμοιο με αυτόν των διηλεκτρικών απωλειών, καθορίζοντας έτσι τη μηχανική αστοχία.

Σε ορισμένες εφαρμογές, όπως σε σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένια ως μνήμες, η υστέρηση του υλικού είναι πολύ χρήσιμη, αφού μία μέτρηση του βρόγχου *P*- *E* βοηθά να οριστούν οι παράμετροι του δίσκου και να χρησιμοποιηθούν για τη διερεύνηση των μακροπρόθεσμων και βραχυπρόθεσμων επιδόσεων του.

Θα μπορούσε να θεωρηθεί μειονέκτημα ότι στις περιπτώσεις εμφάνισης υστέρησης το πεδίο πρέπει πάντα να οδηγείται σε κορεσμό. Αντίθετα, οι μετρήσεις δεν χρειάζεται να σταματήσουν εκεί. Το πεδίο μπορεί να αυξηθεί μέχρις ότου παρουσιαστεί μία αστοχία. Αυτό δίνει την ευκαιρία να μελετηθεί η συμπεριφορά αστοχίας του υλικού ώστε να προσδιοριστεί ένα οποιοδήποτε χαρακτηριστικό πριν ακριβώς από αυτήν. <sup>[11]</sup>

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν είτε ως σκληρά ή μαλακά, γεγονός που εξαρτάται από τη συμπεριφορά του βρόχου υστέρησης τους. Αυτή η ορολογία έχει μεταφερθεί και στα σιδηροηλεκτρικά υλικά όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.11. Ένα μαλακό σιδηροηλεκτρικό υλικό χαρακτηρίζεται από χαμηλό συνεκτικό πεδίο και ένα τετραγωνισμένο βρόχο υστέρησης (α), ενώ ένα σκληρό έχει πολύ υψηλότερο συνεκτικό πεδίο και κατά συνέπεια είναι πιο δύσκολο να πολώνεται και έπειτα να επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση (β).



Σχήμα 2.11. Βρόχοι υστέρησης μαλακών και σκληρών σιδηροηλεκτρικών υλικών.

Ο Πίνακας 2.4 δείχνει τις διαφορές ιδιοτήτων μεταξύ των μαλακών και σκληρών σιδηροηλεκτρικών σε σχέση με ένα απλό πιεζοηλεκτρικό υλικό.

Πίνακας 2.4. Σύγκριση ιδιοτήτων μαλακών και σκληρών σιδηροηλεκτρικών υλικών με απλό πιεζοηλεκτρικό.<sup>[12]</sup>

ιδιότητα	μαλακό σιδηροηλεκτρικό	σκληρό σιδηροηλεκτρικό
διηλεκτρική σταθερά	μεγαλύτερη	μικρότερη
συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών	μεγαλύτερος	μικρότερος
απώλειες υστέρησης	μεγαλύτερες	πολύ μεγαλύτερες
συντελεστής ελαστικότητας	μεγαλύτερος	μικρότερος
ομοεπίπεδοι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές	μεγαλύτεροι	μικρότεροι
ηλεκτρικές αντιστάσεις	μεγαλύτερες	καμία διαφορά
συντελεστής μηχανικών απωλειών	μεγαλύτερος	καμία διαφορά
συνεκτικό πεδίο	μικρότερο	μεγαλύτερο
θερμοκρασία Curie	μικρότερη	μεγαλύτερη
παραμένουσα πόλωση	μικρότερη	μεγαλύτερη
παραμένουσα μηχανική τάση	μικρότερη	μεγαλύτερη

# 2.5.4 Μέτρηση Βρόχου υστέρησης πόλωση- πεδίου (P- E)

Μέχρι στιγμής έγινε συζήτηση για τις ιδιότητες και τη σημασία του βρόχου υστέρησης, αλλά όχι το πώς γίνονται οι μετρήσεις. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι μέτρησης. Η πιο συχνά αναφερόμενη μέθοδος μέτρησης του βρόχου υστέρησης βασίζεται σε μια αναφορά των Sawyer και Tower<sup>[13]</sup> η οποία περιλάμβανε ορισμένες πρωτοποριακές μετρήσεις σε άλας Rochelle.<sup>[14]</sup> Μια σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης φαίνεται στο Σχήμα 2.12.

Το πεδίο εφαρμοζόταν κατά μήκος του δείγματος εξασθενημένο από ένα διαιρέτη τάσης και η ενσωμάτωση του ρεύματος πραγματοποιούνταν με φόρτιση ενός μεγάλου πυκνωτή που ήταν τοποθετημένος σε σειρά με το προς μέτρηση δείγμα. Ο πυκνωτής αυτός ήταν γνωστής χωρητικότητας, σταθερής και ανεξάρτητης από την εφαρμοζόμενη τάση. Οι δύο αυτές τάσεις στη συνέχεια τροφοδοτούνταν κατά τους άξονες *x* και *y* ενός παλμογράφου ο οποίος δημιουργούσε το βρόχο *P- E.* Η

εφαρμοζόμενη τάση ήταν συνήθως ημιτονοειδής σε συχνότητα δικτύου, καθώς αυτό ήταν η πιο απλή μέθοδος ώστε να δημιουργηθεί η απαιτούμενη τάση και το ρεύμα. Η εγγραφή αυτών των ιχνών χρησιμοποιώντας φωτογραφίες από την οθόνη του παλμογράφου σήμαινε ότι η ανάλυση των δεδομένων ήταν δύσκολη.



**Σχήμα 2.12.** Σχηματική απεικόνιση ενός κυκλώματος Sawyer Tower για τις μετρήσεις του βρόγχου P- E.

Σαν αποτέλεσμα, πολλά χρόνια αργότερα, αυτό το κύκλωμα τροποποιήθηκε από τον Diamant <sup>[15]</sup> και συμπεριλάμβανε μεταβλητή αντίσταση και μεταβλητό πυκνωτή ώστε να αντισταθμίσει την αγωγιμότητα και τη χωρητικότητα του δείγματος, αφήνοντας μόνο το μη γραμμικό τμήμα. Παρόλο που η χρήση αυτής της μεθόδου πολλαπλασίασε την προσαρμογή των μεταβλητών στοιχείων ήταν συχνά υποκειμενική και οδηγούσε σε αναξιόπιστα αποτελέσματα.

Με την έλευση των σύγχρονων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων η μέθοδος μέτρησης φορτίου έχει αλλάξει. Αντί της χρήσης ενός μεγάλου πυκνωτή, χρησιμοποιείται εικονική βάση τελεστικού ενισχυτή ως ρεύμα στο μετατροπέα τάσης με ένα ενσωματωμένο πυκνωτή για να μετατρέψει το ρεύμα σε φορτίο. Επίσης, όλο αυτό το διάστημα η εισαγωγή των μικροεπεξεργαστών σημαίνει ότι η απόκτηση και ο έλεγχος των δεδομένων έγιναν πολύ πιο απλοί, ενώ η αντιστάθμιση πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό (software) αντί του υλικού (hardware). Ταυτόχρονα, πρόοδοι στην στερεά κατάσταση υψηλής τάσης ηλεκτρονικών, σηματοδότησε την ύπαρξη ενισχυτών υψηλής τάσης στο επιτρέπουν συχνότητες διαφορετικές από εκείνες που συνδέονται με τη συχνότητα δικτύου ενώ καθιστούν ικανή τη χρήση κυματομορφών εκτός των ημιτονοειδή κύματα χρησιμοποιούνται πιο συχνά δεδομένου ότι παράγονται εύκολα. Ωστόσο ένας οδηγός τριγωνικού κύματος είναι σταθερή.

Η διαθεσιμότητα φθηνού υλικού ενός υπολογιστή (hardware) και πιο συγκεκριμένα η απόκτηση ψηφιακών δεδομένων, σημαίνει ότι η μέτρηση των βρόχων *P*-*E* έχει γίνει απλούστερη και περισσότερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ανάλυση των δεδομένων με τη χρήση λογισμικών ρουτίνας. Σήμερα, για τη μέτρηση μιας διάταξης βρόχου *P*-*E* συνήθως χρησιμοποιείται με ένα τροποποιημένο κύκλωμα Sawyer- Tower (RT66B Radiant technologies, Σχήμα 2.13) και σπάνια η μέθοδος αντιστάθμισης.



Σχήμα 2.13. Συσκευή μέτρησης βρόχου P- E, RT66B της εταιρίας Radiant technologies.

Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν μερικές πρόσφατες καινοτόμες προσεγγίσεις για τη μέτρηση των βρόχων *P- E* που αξίζει να σημειωθούν. Πρώτα, οι Dickens <sup>[16]</sup> χρησιμοποίησαν ένα μη τυπικό πεδίο κίνησης για την απομόνωση των μη γραμμικών παραμέτρων. Η προσέγγιση χρησιμοποιεί διπολικά και μονοπολικά πεδία και βασίζεται στο γεγονός ότι η αλλαγή συμβαίνει μόνο σε διπολικά πεδία όταν το πεδίο αντιστρέφεται. Με τη σύγκριση των διαφόρων βρόχων *P- E* οι ωμικοί όροι, οι όροι των πυκνωτών και οι μη γραμμικοί όροι μπορούν να υπολογιστούν. Μία παρόμοια μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί από τους Dias και DasGupta <sup>[17]</sup>, αλλά χρησιμοποιώντας το υλικό (hardware) αντί αφαίρεση του λογισμικού (software) και προσθήκη των όρων. Χρησιμοποιώντας τρία ονομαστικά πανομοιότυπα δείγματα, το ένα βλέπει ολόκληρο το διπολικό πεδίο, ενώ τα άλλα δύο δείγματα βλέπουν αντίστοιχα το θετικό και το αρνητικό

# 2.5.5 Σιδηροηλεκτρικά υλικά με Περοβσκιτική δομή

Οι σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα είναι η ομάδα τάξης- αταξίας η οποία περιλαμβάνει κρυστάλλους με δεσμούς υδρογόνου, ενώ η δεύτερη είναι η ομάδα της μετατόπισης η οποία περιλαμβάνει ιοντικούς κρυστάλλους με δομή περοβσκίτη ή ιλμενίτη. Η πιο απλή κρυσταλλική δομή σιδηροηλεκτρικού υλικού είναι αυτή του GeTe με δομή χλωριούχου νατρίου και κρίσιμη θερμοκρασία 670K.

# Πιεζοηλεκτρικά, Πυροηλεκτρικά και Σιδηροηλεκτρικά υλικά Κεφάλαιο 2

Ο γενικός χημικός τύπος της περοβσκιτικής δομής είναι AMX<sub>3</sub>. Το A συμβολίζει κατιόν με μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα σθένους από +1 μέχρι +3, έναντι του κατιόντος M με μικρότερη ακτίνα σθένους +3 έως +6. Το ανιόν X είναι συνήθως οξυγόνο ή ακόμα και αλογόνο σε κάποιες σύνθετες ενώσεις. Οι δομές αυτές πήραν τον όνομά τους προς τιμήν του ρώσου μεταλλειολόγου Perovski. Από τον περιοδικό πίνακα τα περισσότερα από τα ιόντα στοιχείων μετάπτωσης θα μπορούσαν να αποτελέσουν δομικά στοιχεία ενώσεων ενός περοβσκιτικού κρυστάλλου. Κάθε πιθανή ένωση προσφέρει αντίστοιχα ποικίλες φυσικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες.

Η περιγραφή της δομής ενός ιδανικού περοβσκίτη βασίζεται στην κυβική ομάδα συμμετρίας χώρου Pm3m. Αν το κατιόν Α βρίσκεται στο κέντρο του κύβου τότε το κατιόν Μ βρίσκεται στις κορυφές του. Στα μέσα των ακμών του κύβου βρίσκονται τα ανιόντα Ο. Ισοδύναμα ισχύει ότι αν το κατιόν Μ βρίσκεται στο κέντρο του κύβου τότε το κατιόν Α θα βρίσκεται στις κορυφές και τα ανιόντα Ο στα κέντρα των εδρών του κύβου της μοναδιαίας κυψελίδας. Άρα το κατιόν Μ βρίσκεται στο κέντρο της βάσης του οκταέδρου, οι κορυφές του οποίου καταλαμβάνονται από ανιόντα Ο. Η σχηματική απεικόνιση είναι αυτή του Σχήματος 2.14.



Σχήμα 2.14. Μοναδιαία κυψελίδα ιδανικής κυβικής κρυσταλλικής δομής.

Είναι προφανές ότι για να υπάρχει μία τέτοια κρυσταλλική δομή οι σχέσεις των ακτίνων μεταξύ των ιόντων θα πρέπει να είναι συγκεκριμένες. Κάτι τέτοιο όμως είναι πολύ σπάνιο. Στη φύση οι περισσότερες ενώσεις περοβσκιτικών κρυστάλλων έχουν κάποια παραμόρφωση σε σχέση με την ιδανική κυβική κυψελίδα. Επομένως, παρουσιάζουν μικρότερη συμμετρία. Τέτοιες δομές είναι η τετραγωνική, η ορθορομβική, η ρομβοεδρική, η μονοκλινή και η τρικλινή. Κάθε μια από αυτές τις δομές επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες των περοβσκιτικών κρυστάλλων. <sup>[18]</sup>

#### 2.5.6 Το BaTiO3 ως παράδειγμα Σιδηροηλεκτρικού Περοβσκιτικού υλικού

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα σιδηροηλεκτρικού κεραμικού υλικού είναι το τιτανιούχο βάριο (BaTiO<sub>3</sub>) το οποίο όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.15 έχει δομή περοβσκιτικού κρυστάλλου.



Σχήμα 2.15. Κρυσταλλική δομή του BaTiO<sub>3</sub>.

Σε υψηλής θερμοκρασίας κεντροσυμμετρική παραελαστική φάση (μη– πολική φάση, με συμμετρία  $O_h$  ή m3m) δεν υπάρχει αυθόρμητη πόλωση. Τα ιόντα βρίσκονται σε συμμετρικές θέσεις και έτσι η συνολική διπολική ροπή είναι μηδέν. Κάτω από τη θερμοκρασία Curie (Tc περίπου 130°C) εμφανίζεται αυθόρμητη πόλωση αφού ο κρύσταλλος μεταπίπτει σε μη- κεντροσυμμετρική κρυσταλλική δομή αποκτώντας ελαφρά τετραγωνική παραμόρφωση (C4v, 4mm). Μία ακριβέστερη αναπαράσταση είναι αυτή του Σχήματος 2.16.



Σχήμα 2.16. Ιοντικές μετατοπίσεις στο BaTiO<sub>3</sub>.

Η αυθόρμητη πόλωση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας Curie, ενώ η διηλεκτρική σταθερά αποκλίνει για θερμοκρασίες κοντά σε αυτή. Επίσης, η αντίστροφη διηλεκτρική σταθερά 1/κ είναι γραμμική σε σχέση με τη θερμοκρασία σε ένα ευρύ φάσμα της παραελαστικής φάσης αφού σύμφωνα με το νόμο Curie- Weiss

$$\kappa = \frac{C}{T - T_0}$$

όπου *C* είναι η σταθερά Curie- Weiss,  $T_0$  η θερμοκρασία Curie- Weiss και *T* η θερμοκρασία σε κλίμακα Kelvin. Η θερμοκρασία  $T_0$  είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την θερμοκρασία Curie (θερμοκρασία μετάβασης). Γνωστό επίσης είναι ότι η αυθόρμητη πόλωση  $P_S$  και η αυθόρμητη ελαστική τάση  $x_S$  συνδέονται με τη σχέση

$$x_S = Q P_S^2$$

και η xs μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση του BaTiO<sub>3</sub> στη σιδηροηλεκτρική φάση εμφανίζεται το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο ενώ στην παραελαστική φάση παρουσιάζονται μόνο ηλεκτροσυστολικά φαινόμενα (μη– πιεζοηλεκτρικά). Με μείωση της θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία δωματίου, το BaTiO<sub>3</sub> ακολουθεί μια σειρά από πολύπλοκες φάσεις μετάβασης. Το Σχήμα 2.17 απεικονίζει αυτές τις διαδοχικές φάσεις μετάβασης.



Σχήμα 2.17. Διάφορες μεταβάσεις φάσης στο BaTiO<sub>3</sub>.

#### 2.6 Εφαρμογές Πιεζοηλεκτρικών, Πυροηλεκτρικών και Σιδηροηλεκτρικών υλικών

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως το μικροσκόπιο ακίδας (STM) και η καταγραφή των πρόδρομων φαινομένων σεισμών με σκοπό την πρόβλεψή τους. Ακόμα χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες και ενεργοποιητές όπου η κρίσιμη θερμοκρασία T<sub>C</sub> είναι πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. Άλλες εφαρμογές είναι υποθαλάσσια sonar, μικρόφωνα- μεγάφωνα, κιθάρες, υπέρηχοι, κεφαλές πικάπ, ηχεία, κινητά, ξυριστικές μηχανές, παλμικές αντλίες, πιεζοηλεκτρικοί κινητήρες και μπαρόμετρα.

Τα πυροηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή συσκευών ανίχνευσης και μέτρησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, σε συστήματα πυρασφάλειας και σε διατάξεις θερμικής απεικόνισης όπως IR ή θερμικής ακτινοβολίας του ανθρώπινου σώματος. Για τους πυροηλεκτρικούς αισθητήρες επιδιώκεται ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της αυθόρμητης πόλωσης κάτω από την T<sub>C</sub>. Σημαντικό χαρακτηριστικό αποτελεί το γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Τέτοιες εφαρμογές είναι ο έλεγχος της συχνότητας σε ηλεκτρονικά ρολόγια, ηλεκτρικά κυκλώματα, στα κομπιούτερ, στους πομπούς και δέκτες ραδιοφωνικών σταθμών καθώς επίσης και ως συντονιστές χρονισμού.

Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά και κυρίως τα πολυκρυσταλλικά κεραμικά είναι πολλά υποσχόμενα για ποικίλες εφαρμογές όπως υψηλής διηλεκτρικότητας πυκνωτές, σιδηροηλεκτρικές μνήμες, πυροηλεκτρικοί αισθητήρες, πιεζοηλεκτρικοί/ ηλεκτροσυστολικοί μετατροπείς φάσης, ηλεκτροοπτικές συσκευές και θερμίστορ. Για τους διηλεκτρικούς πυκνωτές χρησιμοποιείται η μέγιστη διηλεκτρική σταθερά γύρω από την κρίσιμη θερμοκρασία ενώ για τις εφαρμογές μνήμης το υλικό πρέπει να είναι σιδηροηλεκτρικό στη θερμοκρασία δωματίου. Παρ' όλα αυτά, οι σιδηροηλεκτρικές συσκευές συχνά αποτυγχάνουν να είναι εμπορευματοποιήσιμες σε περιοχές εφαρμογών όπου άλλα ανταγωνιστικά υλικά υπάρχουν. Οι οπτικοί αισθητήρες για παράδειγμα, τυπικά κατασκευάζονται από ημιαγώγιμα υλικά τα οποία είναι καλύτερα των σιδηροηλεκτρικών ως προς την ταχύτητα αντίδρασης και ως προς την ευαισθησία. Οι μαγνητικές συσκευές είναι πιο δημοφιλής σε εφαρμογές αποθήκευσης και οι υγροί κρύσταλλοι τυπικά χρησιμοποιούνται για οπτικές απεικονίσεις. Ένας λόγος που γίνεται αυτό είναι εξαιτίας της έλλειψης συστηματικής και λεπτομερειακής συλλογής της γνώσης των σιδηροηλεκτρικών υλικών.

#### Βιβλιογραφία

- [1] Ferroelectric Devices, Kenji Uchino, Marcel Dekker, Inc. 2000
- [2] Εργαστήριο Υλικών ΙΙΙ, Μαγνητικές, Ηλεκτρικές και Οπτικές Μετρήσεις,
  Σημειώσεις, Ι. Παναγιωτόπουλος, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,
  Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, 2014
- [3] Φυσική Στερεάς Κατάστασης ΙΙ, Σημειώσεις, Μ. Καμαράτος, Τμήμα Φυσικής
  Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2013
- [4] J. Curie, P. Curie, Bull. Min. De France, p. **90- 93**, 1980
- [5] G. Lippmann, Principles of the Conservation of Elecricity, C. R., p. 1049-1051,
  p. 1149- 1152, 1881
- [6] Διηλεκτρική Απόκριση Σύνθετων Υλικών Εποξειδικής Ρητίνης- ZnO, Α.
  Σουλιτζής, 2008
- [7] Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Ashcroft, Mermin, Εκδόσεις Α. Γ. Πνευματικός,
  2012
- [8] Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Καταστάσεως, C. Kittel, 5η έκδοση, Εκδόσεις
  Α. Γ. Πνευματικός, 1979
- [9] Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, William D. Callister, Jr., 5η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [10] Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis, M. Stewart & M. G. Cain, National Physical Laboratory, D. A. Hall, University of Manchester, 1999
- [11] Micromechatronics, Kenji Uchino, Jayne R. Giniewicz, 2005
- [12] Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Τροποποιημένων Πιεζοηλεκτρικών-Σιδηροηλεκτρικών Υλικών Τύπου ΡΖΤ, Π. Γεωργιάδης, 2005
- [13] C B Sawyer, C H Tower, Phys Rev, p**35**, 1930, 269
- [14] Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων, S.O. Kasap, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2004

- [15] H Diamant, K Drenck, R Pepinsky, Rev Sci Instr, p. 28, 1957, 30
- [16] B Dickens, E Balizer, A S DeReggi, S C Roth, J Appl Phys, p. **72**, 1992, 4258
- [17] C J Dias, D K Das-Gupta, J Appl Pys, p. **74**, 1993, 6317
- [18] Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός Μαγνητο-ηλεκτρικών Υμενίων, Ν. Σιάδου,2014

# Κεφάλαιο 3

# Μέθοδοι Παρασκευής

#### 3.1 Μέθοδοι Εναπόθεσης Λεπτών υμενίων (φιλμ)

Για την εναπόθεση λεπτών υμενίων (φιλμ) υπάρχει μία πληθώρα τεχνικών. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι οι δύο βασικές διακριτές μέθοδοι είναι αυτές του διαλύματος και της αέριας φάσης. Αξίζει να αναφερθεί ότι η συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία εναπόθεσης υμενίων οδηγεί είτε στην ανάπτυξη νέων τεχνικών, είτε στην τροποποίηση ή βελτίωση παλαιότερων. Έτσι προκύπτουν τεχνικές που μπορούν να χαρακτηρισθούν ως υβριδικές, εφόσον χρησιμοποιούν στοιχεία από διαφορετικές ή ακόμα και διαφορετικών κατηγοριών τεχνικές. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα τεχνικών των δύο βασικών κατηγοριών παρατίθενται παρακάτω.

- <u>Μέθοδοι διαλύματος</u>: Οι μέθοδοι αυτοί επιτρέπουν τον έλεγχο στη στοιχειομετρία, δίνουν ομοιογενή αποτελέσματα αλλά και τη δυνατότητα για διαμόρφωση πολύπλοκων σχημάτων καθώς επίσης και την σύνθεση σύνθετων υλικών. Αποτρεπτικοί παράγοντες είναι το υψηλό κόστος, ο μεγάλος χρόνος παρασκευής όπως επίσης και η παρουσία προσμίξεων σαν τον άνθρακα. Τέτοιες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση λεπτών υμενίων (φιλμ) για το λόγο ότι είναι σχετικά εύκολοι.
  - 1) Καταβύθιση μέσα από αλκαλικά διαλύματα. [1]
  - Υδρόθερμες αντιδράσεις μέσα από διαλύματα. <sup>[2]</sup>
  - 3) Αντιδράσεις μέσα από διαλύματα με πολλές οργανικές ενώσεις. <sup>[3]</sup>
  - 4) Υδρόλυση- πολυμερισμός κολλοειδών διαλυμάτων (μέθοδος sol- gel).<sup>[4]</sup>
- <u>Μέθοδοι αέριας φάσης</u>: Με βάση αυτές τις μεθόδους τα υλικά που παράγονται είναι ικανά να τροποποιούν τις μηχανικές, τις ηλεκτρικές, τις θερμικές, τις οπτικές ιδιότητες των υποστρωμάτων αλλά και οποιοδήποτε άλλο χαρακτηριστικό τους όπως την ανθεκτικότητα στη διάβρωση και την αντοχή στη φθορά.

- Χημική απόθεση ατμών (chemical vapour deposition- CVD)
  π.χ. atmospheric pressure, atomic layer, aerosol assisted, low pressure, organometalic, plasma enchanced, rapid thermal, remote plasma enhanced, ultra high vacuum, laser induced, ion induced
- 2) Φυσική απόθεση ατμών (physical vapour deposition- PVD) π.χ. τεχνικές θερμικής εξάχνωσης (thermal evaporation), εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation- EBE), εξάχνωση με καθοδική ιοντοβολή σε πλάσμα (sputtering), εξάχνωση με δέσμη ιόντων(ion beam evaporation- IBE), εξάχνωση με παλμικό laser (pulsed laser deposition- PLD)
- 3) Απόθεση με πυρόλυση ψεκασμού (spray pyrolysis deposition- SPD)
- 4) Επιταξία μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy- MBE)
- 5) Επιταξία μεταλλοργανικών ατμών (metal-organic vapor phase epitaxy-MOVPE)

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή λεπτών υμενίων (φιλμ) ήταν η μέθοδος sol- gel.

#### 3.2 Μέθοδος sol- gel

Η μέθοδος sol- gel δεν αποτελεί μια πρόσφατη τεχνολογία. Η χρήση της σε εργαστηριακό επίπεδο χρονολογείται στα μέσα του 19ο αιώνα, όταν ο Ebelman δημοσίευσε τα αποτελέσματά του σχετικά την δημιουργία οπτικών φακών από πηκτή (gel) πυριτίου που κατασκεύασε με την μέθοδο sol- gel. <sup>[5]</sup> Αν και το επιστημονικό ενδιαφέρον ήταν υψηλό, το τεχνολογικό ωστόσο δεν ήταν, λόγω της χρονοβόρας διαδικασίας ξήρανσης η οποία απαιτούσε χρονικό διάστημα περίπου 1 έτους. Παρόλα αυτά στα τέλη του ίδιου αιώνα, με τον σχηματισμό των δακτυλίων Liesegang από πηκτή (gel), η διαδικασία απέκτησε εκ' νέου ενδιαφέρων. Η μέθοδος sol- gel ορίζεται ως μια υγρή χημική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή κεραμικών υλικών από οργανικές ή ανόργανες πρόδρομες ενώσεις. <sup>[6]</sup>

Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία sol- gel αποτελεί μια χημική μέθοδο σύνθεσης οξειδίων που βασίζεται στην μετάβαση κατάλληλων προδρόμων διαλυμάτων που μπορούν να υδρολυθούν και να σχηματίσουν κολλοειδή διασπορά (sol) σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά εμφανίζουν αυξανόμενο μέγεθος συναρτήσει του χρόνου και έπειτα μεταβαίνουν στην άμορφη και στερεάς υφής κατάσταση πήγματος (gel). Γενικότερα, ο όρος πήγμα (gel) αναφέρεται σε ένα σύστημα το οποίο είναι είτε μονοφασικό, είτε πολυφασικό. Με τον όρο μετάβαση sol- gel εννοούμε την δημιουργία ενός δικτυώματος οξειδίου με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος λόγω της συνένωσης πολλών νανοδιάστατων δομικών στοιχείων. Η πορεία της sol- gel χημείας περιλαμβάνει τέσσερα στάδια όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.

- Σε ένα μείγμα οργανικού διαλύτη και νερού (ο οργανικός διαλύτης προστίθεται για την διαλυτότητα της προδρόμου ενώσεως), δημιουργείτε ένα ομογενές διάλυμα μιας πρόδρομης ένωσης (μονομερές).
- Με την προσθήκη ενός καταλύτη (οξέος ή βάσεως), το μονομερές διάλυμα μετατρέπεται σε ένα sol.
- 3) Η μετατροπή του sol σε gel (πορώδες ημιστερεό).
- 4) To gel θερμαίνεται για το σχηματισμό ενός στερεού υλικού.



Σχήμα 3.1. Πορεία sol- gel.

Στο σχήμα βλέπουμε ένα ομογενές μονομερές διάλυμα (συνήθως αλκοξείδιο ενός μετάλλου ή μεταλλοειδούς) το οποίο με την παρουσία ενός καταλύτη οξέως ή βάσης (NaF, HCl ή NaOH, KOH) ολιγομερίζεται, δημιουργώντας έτσι ένα διαφανές κολλοειδές διάλυμα (sol). Αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των σωματιδίων στο διάλυμα sol δεν ξεπερνά το 1nm. Αυτά τα σωματίδια εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους και της ίδιας πολικότητάς τους, δηλαδή ίδιο φορτίο (θετικό ή αρνητικό ανάλογα με τη φύση του καταλύτη που χρησιμοποιείται) αιωρούνται στο διάλυμα χωρίς να κατακρημνίζονται.

Στη συνέχεια, η αύξηση του μεγέθους των ολιγομερών προς μεγαλύτερα σωματίδια έχει ως αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να κροκιδώνονται και να ενώνονται μεταξύ τους λόγω των βαρυτικών δυνάμεων που τους ασκούνται. Τελικά προκύπτει ένα ημιδιαφανές ημιστερεό μεγάλου ιξώδους και πορώδους (gel) το οποίο εκτείνεται σε όλο τον όγκο του διαλύτη. Στο gel αυτό περιέχονται στερεά σωματίδια τα οποία έχουν αποκτήσει διαστάσεις 1μm καθώς επίσης και διαλύτη εγκλωβισμένο εντός των πόρων του. Έπειτα, ακολουθεί η θέρμανση του gel για το σχηματισμό ενός στερεού υλικού. Η θέρμανση εξυπηρετεί διάφορους σκοπούς, μερικοί από τους οποίους είναι η απομάκρυνση του διαλύτη, η αποσύνθεση ανιόντων όπως αλκοξείδια ή ανθρακικά με στόχο το σχηματισμό οξειδίων. Σημαντικό αποτελεί το γεγονός ότι η θέρμανση επιτρέπει την αναδιάταξη της δομής του στερεού και την κρυστάλλωσή του. Ανάλογα με την επεξεργασία του gel προκύπτουν νέα υλικά, όπως για παράδειγμα λεπτά υμένια, ίνες, κεραμικά, ύαλους κ.α. Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται η πορεία sol- gel με χημικές αντιδράσεις.



Σχήμα 3.2. Χημικές αντιδράσεις sol- gel πορείας.

Με τη μέθοδο sol- gel παρασκευάζονται είτε άμορφα, είτε κρυσταλλικά υλικά, όπως ύαλοι, κρυσταλλικά κεραμικά και υαλοκεραμικά. Το είδος του υλικού που θα προκύψει εξαρτάται από τους παράγοντες που επιλέγονται κατά την διάρκεια της παρασκευής όπως η σύσταση, οι πρόδρομες ενώσεις και η θερμική επεξεργασία. Έτσι οι παράγοντες αυτοί έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός προϊόντος το οποίο έχει τη μορφή σκόνης ή όχι. Με τον όρο «διαδικασία παρασκευής σκόνης» (powder- process) εννοούμε οποιαδήποτε διαδικασία στην οποία γίνεται χρήση διακεκριμένων σωματιδίων τα οποία έχουν δημιουργηθεί με τη μέθοδο sol- gel.

Απ' την άλλη μεριά, με τον όρο «διαδικασία ελεύθερης κόνεως» (powder- free process) αναφέρεται οποιαδήποτε διαδικασία στην οποία δεν εμπλέκονται διακεκριμένα ή συσσωματωμένα σωματίδια. Αρχίζοντας από τα αλκοξείδια τα οποία μπορούν να υδρολυθούν, με τη «διαδικασία ελεύθερης κόνεως» δημιουργείται ένα προδιαμορφωμένο πορώδες προϊόν ύαλου ή κρυσταλλικού κεραμικού με την επιθυμητή μορφή μέσω της απευθείας συνενώσεως των διαφόρων μοριακών μονάδων. Η επιθυμητή μορφή μπορεί να είναι ένα υμένιο, μία ίνα ή μία μη- ρηγματωμένη τρισδιάστατη μάζα υλικού που ονομάζεται μονόλιθος. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις η μέθοδος sol- gel για την παρασκευή κεραμικών υλικών είναι πολύ σημαντική αφού οδηγεί σε τελικά υλικά υψηλής καθαρότητας, υπό την προϋπόθεση να χρησιμοποιούνται καθαρά πρόδρομα διαλύματα.

Για παράδειγμα, η τροποποίηση της σίλικα με την τεχνική sol- gel περιλαμβάνει ουσιαστικά την ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων μέσα στο υλικό υποστήριξης, κατά την παρασκευή της. Πιο συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται μέσω του συμπολυμερισμού μιας πρόδρομης σίλικα με ένα πρόδρομο οργανοσιλάνιο, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3. Σύνθεση «οργανολειτουργικής» σίλικας με την μέθοδο sol- gel.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα για τη παρασκευή δειγμάτων τροποποιημένου τρισδιάστατου υλικού (bulk materials) αποτελεί η μεγάλη συρρίκνωση του gel κατά την ξήρανση η οποία οδηγεί σε θρυμματισμό του υλικού. Η ξήρανση του gel στον αέρα έχει σαν αποτέλεσμα το υλικό που παράγεται να έχει ενιαία μορφολογία η οποία αποτελείται από πολλά μικρά κομμάτια του αρχικού υλικού. Το τελικό αυτό προϊόν ονομάζεται ζηρόπηγμα (xerogel). Το πρόβλημα έγκειται λόγω της τάσης συμπίεσης που ασκείται στα τοιχώματα καθώς εξατμίζεται ο διαλύτης μέσα από τους πόρους του υλικού, με αποτέλεσμα τη διάσπασή τους. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα στα σιδηροηλεκτρικά υλικά.

Μια μέθοδος για την αποφυγή του θρυμματισμού του gel με την ξήρανση είναι αυτή της υπερκρίσιμης ξηράνσεως (supercritical ή hypercritical drying). Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να παρασκευαστούν μονολιθικά gels διατηρώντας το αρχικό τους σχήμα και αποφεύγοντας τις ρωγμές κατά την ξήρανση. Έτσι, χρησιμοποιείται αυτόκλειστος αντιδραστήρας και το σύστημα gel- αλκοόλη- νερό θερμαίνεται σε θερμοκρασίες ανώτερες του κρίσιμου σημείου για το σύστημα μεθανόλης- νερού. Το πορώδες υλικό που παράγεται ονομάζεται *αερόπηγμα* (aerogel) και είναι ένα μονολιθικό, εύθραυστο και πολύ ελαφρύ υλικό.

Τα παραγόμενα υλικά διακρίνονται σε πολυκρυσταλλικά κεραμικά και ημικρυσταλλικά υλικά που ανήκουν στα υαλοκεραμικά. Με θερμική επεξεργασία στα τήγματα επιτυγχάνονται μεταβολές στη δομή των υλικών, οι οποίες ανιχνεύονται με διάφορες φασματοσκοπίες όπως με την περίθλαση ακτίνων- Χ, τη φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) και τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).<sup>[7]</sup>

#### 3.3 Μέθοδοι Εναπόθεσης sol- gel

Οι τρεις βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρύτερα για την επίστρωση με sol- gel και τη παρασκευή λεπτών υμενίων είναι η τεχνική της εμβάπτισης (dip- coating), η τεχνική με χύτευση σταγόνας (drop- casting) και η τεχνική της περιστροφής (spin- coating). <sup>[8]</sup> Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν την ποιότητα της επίστρωσης είναι ο βαθμός προσκόλλησης στο υπόστρωμα, η ανθεκτικότητα στο ράγισμα και η ομοιογένεια του πάχους του υμενίου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τις επικαλύψεις των υποστρωμάτων ήταν όλες οι παραπάνω, δηλαδή η εναπόθεση με την τεχνική της εμβάπτισης, με την τεχνική χύτευσης σταγόνας αλλά και με την τεχνική της περιστροφής.

# 3.3.1 Μέθοδος Εμβάπτισης (dip- coating)

Τα πρώτα εμπορικά λεπτά υμένια (φιλμ) τα οποία κατασκευάστηκαν με την τεχνική της εμβάπτισης (dip- coating), χρονολογούνται στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα.<sup>[9]</sup> Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι ότι μπορεί να δώσει υμένια πολύ λεπτών στρώσεων και πάχη αρκετά καλής ομοιομορφίας. Το σχήμα του υποστρώματος μπορεί να ποικίλει αλλά ακόμα παρέχεται η δυνατότητα κάλυψης μεγάλων περιοχών. Η εμβάπτιση είναι μια απλή τεχνική που εφαρμόζεται σε ένα καθαρό υπόστρωμα και περιλαμβάνει τρία στάδια.

Αρχικά, το υπόστρωμα βυθίζεται σε κατάλληλο διάλυμα που περιέχει συγκεκριμένες οργανομεταλλικές ενώσεις. Στη συνέχεια, το υπόστρωμα τραβιέται κατακόρυφα προς τα έξω με σταθερή χαμηλή ταχύτητα. Τότε λόγω της χαρακτηριστικής επιφανειακής τάσης των υγρών, ένα λεπτό στρώμα υμενίου από το διάλυμα εμβάπτισης σχηματίζεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και συγκρατείται πάνω σε αυτό, ενώ ο διαλύτης εξατμίζεται ή επιστρέφει λόγω βαρύτητας στο αρχικό διάλυμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Το κολλοειδές διάλυμα (sol) που έχει εναποτεθεί στο υπόστρωμα περιέχει σωματίδια τα οποία προέρχονται από τις διαδικασίες υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκοξειδίων που περιέχει. Το πάχος του υμενίου που έχει σχηματιστεί πάνω στο υπόστρωμα υπολογίζεται από την σχέση

$$h = \frac{0.94(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}(\rho g)^{1/2}}$$

όπου η είναι το ιξώδες του διαλύματος, Uη ταχύτητα απομάκρυνσης του υποστρώματος από το διάλυμα, γLvη επιφανειακή τάση υγρού-ατμού, ρ η πυκνότητα και gη επιτάχυνση της βαρύτητας. Συνήθως, το πάχος αυτό κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.1μm και 0.3μm. Παχύτερα υμένια δεν είναι δυνατό να παρασκευαστούν με τη μέθοδο αυτή, όσο και αν μεταβάλουμε το ιξώδες του διαλύματος. Kι αυτό γιατί ένα υμένιο μεγαλύτερου πάχους γίνεται εύθραυστο με την συρρίκνωσή του και καταστρέφεται ολοκληρωτικά ή μερικώς με την θέρμανσή του. Η θερμική επεξεργασία του συστήματος υποστρώματος και υμενίου αποτελεί το τελευταίο κομμάτι της μεθόδου εμβάπτισης η οποία στοχεύει στο σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ τους.



Σχήμα 3.4. Στάδια της μεθόδου εμβάπτισης (dip- coating). (α) εμβάπτιση στο διάλυμα, (β) σχηματισμός επίστρωσης gel με κατακόρυφη απομάκρυνση του υποστρώματος και εξάτμιση του διαλύτη.

Σε ένα επίστρωμα από διάλυμα sol- gel, κεραμικά οξείδια όπως SiO<sub>2</sub> και BaTiO<sub>3</sub> εναποτίθενται μέσω του διαλύματος στο υπόστρωμα με την μορφή σωματιδίων. Στην περίπτωση που το υμένιο είναι ημιξηραμένο, δηλαδή έχει τραβηχτεί από το διάλυμα και έχει στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου, τότε έχουν δημιουργηθεί δεσμοί μετάλλωνοξυγόνων μεταξύ των σωματιδίων των κεραμικών επιστρώσεων. Ωστόσο, η διαδικασία παρασκευής του υμενίου δεν έχει ολοκληρωθεί ακόμα και συνεπώς είναι εύκολο να αποκολληθεί από το υπόστρωμα. Γι' αυτό είναι απαραίτητη η θέρμανση του σε υψηλότερη θερμοκρασία έτσι ώστε παρόμοιοι δεσμοί μετάλλων- οξυγόνων να δημιουργηθούν μεταξύ του υποστρώματος και του υμενίου. Οι δύο αυτές περιπτώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.





Η μέθοδος εμβάπτισης παρουσιάζεται αναλυτικά στο Σχήμα 3.6 από το οποίο μπορεί να γίνει πιο εύκολα κατανοητή.



Σχήμα 3.6. Μέθοδος εμβάπτισης (dip- coating).

Κάποια από τα μειονεκτήματα της τεχνικής είναι πως το μεγαλύτερο μέρος του υλικού χάνεται, πραγματοποιείται κάλυψη διπλής όψης του υποστρώματος καθώς επίσης η διαδικασία που απαιτείται είναι χρονοβόρα.

## 3.3.2 Μέθοδος χύτευσης Σταγόνας (drop- casting)

Στην τεχνική αυτή, μέρος του διαλύματος προσπίπτει στο υπόστρωμα υπό μορφή σταγόνας. Στη συνέχεια, η διαμόρφωση του υμενίου πραγματοποιείται καθώς απομακρύνεται ο διαλύτης μέσω της εξάτμισης. Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από την πυκνότητα του διαλύματος της σταγόνας αλλά και από τον όγκο της. Έτσι, δεδομένου ότι δεν υπάρχει καμία απώλεια διαλύματος, το πάχος του φιλμ μπορεί να είναι περίπου υπολογίσιμο από την σχέση

$$h = \frac{V(c)}{\rho A}$$

όπου *V(c)* ο όγκος της συγκέντρωσης του υλικού, *ρ* η πυκνότητα του διαλύματος και *Α* η επιφάνεια. Τέλος ακολουθεί η θερμική επεξεργασία του συστήματος (υπόστρωμαυμένιο). Η μέθοδος χύτευσης σταγόνας παρουσιάζεται αναλυτικά στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7. Μέθοδος χύτευσης σταγόνας (drop- casting).

Η μέθοδος χύτευσης σταγόνας (drop- casting) είναι μία γρήγορη και προσιτή τεχνική για την παραγωγή λεπτών υμενίων σε σχετικά μικρά υποστρώματα. Πλεονέκτημα εξίσου αποτελεί το γεγονός ότι δεν υπάρχει απώλεια του υλικού. Ωστόσο, σημαντικά μειονεκτήματα της τεχνικής, είναι ότι ακόμα και κάτω από σχεδόν ιδανικές συνθήκες, οι διαφορές στα ποσοστά εξάτμισης κατά πλάτος του υποστρώματος ή οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης μπορούν να οδηγήσουν στην ανομοιογένεια του πάχους του προκύπτοντος υμενίου και της εσωτερική δομής του. Επίσης, αποτρεπτικό παράγοντα αποτελεί ο περιορισμός εφαρμογής της μεθόδου σε επίστρωση υποστρώματος μεγάλης περιοχής.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω μειονεκτημάτων, προτείνεται ο συνδυασμός διαλυτών καθώς και η θέρμανση του υποστρώματος για την επιτάχυνση του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη, με σκοπό τη βελτίωση της μορφολογίας του υμενίου.

#### 3.3.3 Μέθοδος Περιστροφής (spin- coating)

Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή δειγμάτων στο εργαστήριο αφού είναι ακατάλληλη για μαζική παραγωγή καθώς επίσης και η ομοιομορφία του σχηματισθέντος υμενίου πάνω στο υπόστρωμα. Μειονεκτήματα είναι πως το 90% της πρώτης ύλης χάνεται χωρίς να υπάρχει δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης, υπάρχει περιορισμός στην κάλυψη μεγάλων περιοχών αλλά και το γεγονός πως το υμένιο ξηραίνεται γρήγορα. Χαρακτηριστικές λύσεις αντιμετώπισης αποτελούν η εφαρμογή της θερμικής ανόπτησης (post-deposition) καθώς και ο έλεγχος του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη.

Αρχικά το υπόστρωμα τοποθετείται στην συσκευή όπου και μπορεί να περιστρέφεται γύρω από έναν κατακόρυφο άξονα, κάθετο στην επιφάνεια επίστρωσης. Στη συνέχεια, γίνεται η εναπόθεση του διαλύματος πάνω στο υπόστρωμα και ακολουθεί η έναρξη περιστροφής του συστήματος (spin- up). Τότε επέρχεται ισορροπία μεταξύ των δύο δυνάμεων που ασκούνται στο υμένιο, δηλαδή της δύναμης τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ του υμενίου και του υποστρώματος και της φυγόκεντρου δύναμης με αποτέλεσμα το διάλυμα να απλώνεται ακτινικά προς την περιφέρεια του υποστρώματος σχηματίζοντας ένα ομογενές υμένιο. Έπειτα, η περιστροφή τερματίζεται (spin- off), κάνοντας το υμένιο λεπτότερο, ενώ κατόπιν πραγματοποιείται η εξάχνωση του διαλύτη από την επιφάνεια του υποστρώματος.

Οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν την εναπόθεση του υμενίου στο υπόστρωμα είναι η γωνιακή επιτάχυνση, η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής καθώς και ο χρόνος περιστροφής. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής, τόσο λεπτότερο είναι το υμένιο.

Το πάχος του υμενίου αλλά και η ποιότητά του εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος όπως το ιξώδες, η συγκέντρωση, οι επιφανειακές τάσεις και ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη, από την ατμόσφαιρα καθώς και από τις διαταραχές του αέρα κοντά στο υμένιο κατά την περιστροφή. Έτσι το πάχος του υμενίου με την εφαρμογή αυτής της μεθόδου κυμαίνεται περίπου από 10nm έως 10μm και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση

$$h = \left(1 - \frac{\rho_{A_0}}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta m}{2\rho_{A_0}\omega^2}\right)^{1/3}.$$

Ο συνολικός χρόνος για την επίτευξη αυτού του πάχους είναι

$$t = t_{spin-off} + h_{spin-off} \cdot \frac{\rho_{A_0}}{m \cdot \rho_A}$$

όπου  $\rho_A$ είναι η μάζα του πτητικού διαλύτη ανά μονάδα όγκου,  $\rho_{A0}$  η αρχική της τιμή,  $\eta$  το ιζώδες, *m* η ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη και  $\omega$  η γωνιακή ταχύτητα.

Μια πιο απλή και εμπειρική σχέση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του πάχους των υμενίων είναι

$$h = A\omega^{-B}$$

όπου Α και Β είναι εμπειρικές σταθερές. [10]

Η θερμική επεξεργασία του συστήματος υποστρώματος και υμενίου αποτελεί το τελευταίο κομμάτι της μεθόδου περιστροφής σχηματίζοντας κρυσταλλικό ή άμορφο υμένιο. Η μέθοδος περιστροφής φαίνεται στο Σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8. Μέθοδος περιστροφής (spin- coating).

#### Βιβλιογραφία

- S. K. Poznyak, A. I. Kokorin, A. I. Kulak, Effect of electron and hole acceptors on the photoelctrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO<sub>2</sub> electrodes, J. Electroan. Chem., p. **99-105**, 1998. 442
- [2] A. V. Murugan, V. Samuel, V. Ravi, Synthesis of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> microwave hydrothermal method, Mater. Lett., p. 479-480, 2006, 60
- [3] S. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki and T. Sato, Synthesis and photocatalyic properties of fibrous titania by sovothermal reactions, J. Mater. Proc. Tech., p. 45-48, 2003, 137
- [4] C. Su, B.-Y. Hong and C.-M. Tseng. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, Catal. Today, p.119- 126, 2004, 96
- [5] M. Ann. Ebelmen. Chimie Phys., p. 16- 129, 1846
- [6] Fundamentals of ceramics, M. W. Barsoum, Institute of physics, series in materials science and engineering, IOP Publishing Ltd, 2003
- [7] Τροποποιημένα υλικά, Βιομιμητικές και καταλυτικές εφαρμογές, Μαρία Λουλούδη, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2015
- [8] Elaboration par voie sol-gel de revetements catalytiques sur substrats metalliques, D. Truyen. PhD thesis, Universite de Toulouse, 2007
- [9] Fundamentals of sol-gel dip-coating, C. Jeffrey Brinker, Alan J. Hurd. J. Phys. III France, p. 1231–1242, 1994
- [10] Εργαστήριο Υλικών ΙΙ, Κεραμικά και Σύνθετα Υλικά, Σημειώσεις, Μ. Καρακασίδης, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, 2001

# Κεφάλαιο 4

# Τεχνικές Χαρακτηρισμού

## 4.1 Περίθλαση Ακτίνων- Χ (XRD)

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων- X (XRD) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών και των χημικών ενώσεων. Μέσω αυτής της τεχνικής μπορούν να υπολογιστούν οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός των μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός των πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες κτλ. Ακόμα, με την XRD τεχνική μπορεί να γίνει ταυτοποίηση ενός άγνωστου υλικού.

### 4.1.1 Βασικές Αρχές

Η κρυσταλλική δομή αποτελείται από μια περιοδική κατάταξη των ατόμων ή των μορίων. Γενικά, μπορούμε να υπολογίσουμε το πλήθος των επιπέδων τα οποία ονομάζονται κρυσταλλικά επίπεδα και βρίσκονται σε διαφορετικές διευθύνσεις, δηλαδή οριζόντια, κάθετα αλλά και διαγώνια. Όλα τα επίπεδα τα οποία είναι παράλληλα στο κρυσταλλικό επίπεδο είναι και αυτά κρυσταλλικά. Η απόσταση μεταξύ τους είναι η ίδια και καλείται απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων d.

Θεωρούμε τα ατομικά επίπεδα (hkl), που απέχουν απόσταση ίση με d<sub>hkl</sub> και τα οποία ακτινοβολούνται με παράλληλη, μονοχρωματική, σύμφωνη δέσμη ακτίνων- Χ υπό γωνία θ και μήκους κύματος λ. Στην περίπτωση που ο κρύσταλλος διαθέτει μικρές διαστάσεις, τότε κάθε άτομό του λειτουργεί ως κέντρο σκέδασης δημιουργώντας ένα δευτερογενές κύμα. Όλα τα δευτερογενή κύματα υπερτίθενται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα ανακλώμενο κύμα. Όλα αυτά τα ανακλώμενα κύματα συμβάλουν μεταξύ τους. Αν η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής

$$\Delta \varphi = n\lambda$$

που σημαίνει η διαφορά φάσης Δφ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο n του μήκους κύματος λ, δεν ικανοποιείται η συμβολή είναι αποσβεστική. Αυτά που παραμένουν είναι μήκη κύματος για τα οποία η συνθήκη συμβολής ικανοποιείται ακριβώς. Για συγκεκριμένο μήκος κύματος και απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων αυτή η απαίτηση ικανοποιείται για μία καθορισμένη γωνία η οποία ονομάζεται γωνία Bragg.<sup>[1]</sup>

Έστω ότι σε αυτή τη δέσμη υπάρχουν δύο ακτίνες 1 και 2 οι οποίες σκεδάζονται από τα άτομα P και Q όπως δείχνει το Σχήμα 4.1. Ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων 1΄ και 2΄ υπό γωνία θως προς τα επίπεδα πραγματοποιείται όταν η διαφορά μεταξύ των διαδρομών 1- P- 1΄ και 2- Q- 2΄ είναι ίση με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Έτσι η συνθήκη περίθλασης είναι

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} = 2d_{hkl}\sin\theta \Longrightarrow n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

όπου *n* είναι ακέραιος αριθμός που δείχνει την τάξη της περίθλασης. Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Bragg.



#### Σχήμα 4.1. Περίθλαση ακτίνων- Χ από ατομικά επίπεδα.

Με βάση τον νόμο του Bragg, μετρώντας τη γωνία θ, μπορούμε να υπολογίσουμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας καθώς επίσης και ενώσεις, αν είναι γνωστή η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων. Αντίστοιχα, αν είναι γνωστό το μήκος κύματος, μπορούμε να προσδιορίσουμε την απόσταση των πλεγματικών επιπέδων και συνεπώς την κρυσταλλική δομή.<sup>[2]</sup>

#### 4.1.2 Τεχνικά Χαρακτηριστικά

Η μονάδα περίθλασης ακτίνων- Χ που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των υλικών στην παρούσα εργασία είναι του οίκου Brüker. Με τον υπάρχοντα εξοπλισμό το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία μεταξύ *θ- 2θ* και με δυνατότητα να μετρά από ελάχιστη γωνία 1° έως 90°. Τα δείγματα που μπορούν να μελετηθούν είναι είτε λεπτή σκόνη είτε υμένια. Η Εικόνα 4.1 δείχνει το περιθλασίμετρο ακτίνων- Χ που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή.



Εικόνα 4.1. Περιθλασίμετρο ακτίνων- Χ (XRD) Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η δέσμη των ακτίνων- Χ παράγεται από ειδική λυχνία η οποία μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα που έχει τοποθετηθεί σε ειδική υποδοχή όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.2. Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού διέλθει από διάφορα διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή όπου και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ απεικονίζει την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων- Χ που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα διαθέτει τη βάση δεδομένων PDF- 2 του International Center for Diffraction Data, στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται η ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Επίσης, το σύστημα περιλαμβάνει προγράμματα διερεύνησης και πιστοποίησης ακτινογραφημάτων που καταγράφονται.



Εικόνα 4.2. Λυχνία και ανιχνευτής του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ.

# 4.1.3 Αναλυτική περιγραφή Μετρήσεων

- Προκειμένου να ψύχεται το σύστημα, ανοίγουμε την παροχή νερού.
- Θέτουμε σε λειτουργία το τροφοδοτικό του περιθλασίμετρου καθώς επίσης και τον υπολογιστή από τον οποίο γίνεται ο έλεγχος του περιθλασίμετρου.
- Τοποθετούμε τα δείγματα στον ειδικό υποδοχέα δειγμάτων του περιθλασίμετρου και κλείνουμε τις πόρτες ασφαλείας, από μόλυβδο, του συστήματος.
- Ανοίγουμε το λογισμικό του περιθλασίμετρου που αντιστοιχεί στο εικονίδιο EDITJOB και πληκτρολογούμε τις κατάλληλες ρυθμίσεις. Αν επιθυμούμε να πάρουμε διαγράμματα ανάλογα του XRR ρυθμίζουμε το περιθλασίμετρο ώστε το σύστημα να μετρά από ελάχιστη γωνία 1° έως 10°, ενώ για να πάρουμε διαγράμματα από grazing indence diffraction ρυθμίζουμε το σύστημα να μετρά από ελάχιστη γωνία 20° έως 90°.
#### 4.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων- X (XPS)

Η Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- Χ (XPS) είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση καθώς και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού με βάση την ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, όταν το υλικό εκτεθεί σε ακτίνες- Χ συγκεκριμένης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια αυτά εξάγονται από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του υλικού. Στη φασματοσκοπία XPS σε περιβάλλον πολύ υψηλού κενού, το προς μέτρηση δείγμα ακτινοβολείται με μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ και ενέργειας hν η οποία προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Σε ένα φάσμα XPS απεικονίζεται το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων που αποτελείται από διακριτές ταινίες οι οποίες ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου. Η κινητική ενέργεια Ε<sub>κ</sub> των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων υπολογίζεται από τη σχέση

$$E_{\kappa} = h\nu - E_b + \Delta\varphi$$

όπου  $h=6.62x10^{-23}$  Js η σταθερά του Planck,  $E_b$  η ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα και  $\Delta \varphi$  η διαφορά του έργου εξόδου μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή. Το Σχήμα 4.2 δίνεται το σχηματικό διάγραμμα ενός συστήματος φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- Χ.



**Σχήμα 4.2.** Σχηματικό διάγραμμα συστήματος φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- Χ.

Όταν στην επιφάνεια ενός στερεού εφαρμοστούν ακτίνες- X κατάλληλης ενέργειας, τότε το υλικό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Από την κατανομή της κινητικής ενέργειας  $E_{\kappa}$  των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων μπορούμε να πάρουμε σημαντικές πληροφορίες για το νανοδομημένο στερεό. Η εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου περιλαμβάνει

- διέγερση του ηλεκτρονίου από τη βασική στην τελική ενεργειακή στάθμη που βρίσκεται πάνω από την ενέργεια Fermi με απορρόφηση των ακτίνων- X,
- 2) μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια του υλικού,
- 3) εκπομπή του ηλεκτρονίου στο κενό.

Δεδομένου ότι το φωτοηλεκτρόνιο δημιουργείται στο εσωτερικό του νανοδομημένου υλικού, χαρακτηριστικό είναι ότι η κυματοσυνάρτησή του φέρει πληροφορίες για το στερεό ακόμη και μετά την απομάκρυνσή του στο κενό. Από τις εντάσεις των κορυφών του φάσματος XPS πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης της επιφάνειας. Επιπλέον οι θέσεις αλλά το σχήμα των γραμμών μπορούν να δώσουν πολύτιμες πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Αναλυτικότερα ο υπολογισμός της ακριβής τιμής της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου απαιτεί τον πλήρη χαρακτηρισμό της κατάστασης οξείδωσης του ατόμου όπως και το τοπικό φυσικό αλλά και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο. Ηλεκτρόνια ατόμων που βρίσκονται σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επιπλέον αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ του ηλεκτρονίου και του ιονισμένου ατόμου από το οποίο εκπέμπεται. Αυτός είναι και ο λόγος εμφάνισης της χημικής μετατόπισης. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας αυτής είναι

- η στοιχειακή περιγραφή των δεσμών,
- η μη φόρτιση του δείγματος,
- η γρήγορη καταγραφή δεδομένων,
- η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων,
- η υψηλή τεχνογνωσία και η μεγάλη βάση δεδομένων.

Μειονέκτημα αποτελεί ωστόσο η χαμηλή χωρική διακριτική ικανότητα. [3]

#### 4.3 Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) δίνει την τρισδιάστατη εικόνα μιας επιφάνειας σε νανοκλίμακα μετρώντας τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μιας ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών οι οποίοι αποτελούνται από έναν ελαστικό μοχλοβραχίονα και μια πολύ οξεία ακίδα στην άκρη του. Η απόσταση μεταξύ της ακίδας και του δείγματος κυμαίνεται από 0.2nm έως 10nm. Το AFM αγγίζει «ελαφρά» την επιφάνεια και καταγράφει τη δύναμη μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας.<sup>[4]</sup>

#### 4.3.1 Διάταξη- Λειτουργία

Η παραμόρφωση του μοχλοβραχίονα μετριέται με τη μέθοδο αναπήδησης της ακτίνας όπως αυτή του Σχήματος 4.3. Έπειτα ένα λέιζερ διόδου ανακλάται στο πίσω μέρος του μοχλοβραχίονα καταλήγοντας σε μια φωτοδίοδο. Οι αποκλίσεις της ακίδας ανιχνεύονται και καταγράφονται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδιόδου. Η δύναμη μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας καθορίζεται από την τάση στη φωτοδίοδο.



**Σχήμα 4.3.** Σχηματική απεικόνιση του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για τη μέθοδο αναπήδησης ακτίνας.

#### 4.3.2 Μέτρηση Δυνάμεων

Η ακίδα βρίσκεται στην άκρη του ελαστικού μοχλοβραχίονα. Το ποσό της δύναμης μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος εξαρτάται από τη σταθερά του ελατηρίου του μοχλοβραχίονα και από την απόσταση μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος. Η δύναμη αυτή μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Hooke

$$F = -k\chi$$

όπου F είναι η δύναμη, k η σταθερά ελατηρίου και  $\chi$  η παραμόρφωση του μοχλοβραχίονα. Οι τιμές της δύναμης κυμαίνονται μεταξύ 10<sup>-9</sup>nN και 10<sup>-6</sup>μN.

#### 4.3.3 Είδη Δυνάμεων που μετρούνται

Οι κύριες αλληλεπιδράσεις που μετράει το AFM σε μικρές αποστάσεις ακίδαςδείγματος, είναι οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van der Waals όπως φαίνονται στο Σχήμα 4.4. Άλλες αλληλεπιδράσεις όπως ηλεκτροστατικές και μαγνητικές είναι σημαντικές σε μεγαλύτερες αποστάσεις ακίδας- δείγματος. Κατά τη διάρκεια της επαφής με το δείγμα, η ακίδα δέχεται απωστικές δυνάμεις Van der Waals με αποτέλεσμα την παραμόρφωση του μοχλοβραχίονα ενώ καθώς η ακίδα απομακρύνεται από την επιφάνεια, κυριαρχούν οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals.<sup>[5]</sup>



**Σχήμα 4.4.** Σχηματικό διάγραμμα της δύναμης ως συνάρτηση της απόστασης ανιχνευτήδείγματος.

#### 4.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η αρχή λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιεί μια προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενών ή σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από αυτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Έτσι το SEM χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό της σύστασης της επιφάνειας, του σχήματος αλλά και του μεγέθους των σωματιδίων.

Στην τεχνική αυτή, επειδή η σκέδαση των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσκρουσης, η τελική εικόνα έχει τρισδιάστατη απεικόνιση. Η μεγέθυνση κυμαίνεται από 100 έως 100000 φορές ανάλογα με το δείγμα. Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου, πέρα από τη μελέτη των υλικών, εκτείνεται σε μεγάλο εύρος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η συμβολή της στη βιοιατρική έρευνα καθώς επίσης και στις ανθρωπιστικές επιστήμες για το καθορισμό και την ανάλυση της σύνθεσης αντικειμένων αρχαιολογικού ενδιαφέροντος με σκοπό τη ταυτοποίηση τους. Οι βασικές διατάξεις που συνθέτουν το μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής και κατεύθυνσης της δέσμης των ηλεκτρονίων, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού όπως φαίνονται στο Σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5. Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Στο σύστημα παραγωγής και κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων, παράγονται ηλεκτρόνια συνήθως από νήμα βολφραμίου. Το νήμα αυτό λειτουργεί σαν κάθοδος και διαρρέεται από ρεύμα. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια με κατεύθυνση προς την άνοδο, στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό της τάξης των 0.1KV-30KV. Η θετική άνοδος δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να τα κατευθύνει και να τα επιταχύνει.

Όταν το ρεύμα του νήματος φτάσει σε μία συγκεκριμένη τιμή, δεν εκπέμπονται άλλα ηλεκτρόνια και η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος. Αν υπάρξει επιπλέον αύξηση του ρεύματος, τότε πραγματοποιείται υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου. Παρ' όλα αυτά, ακόμα και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται. Αυτός είναι και ο λόγος που με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.

Σαν ρεύμα εκπομπής ορίζεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στην δέσμη και ο οποίος καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ της άκρης του νήματος και του ανοίγματος που υπάρχει στο διάφραγμα. Όσο πιο μικρή είναι αυτή η απόσταση, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης που τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγένθυσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης ενώ υπάρχουν και άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί με σκοπό τον έλεγχο της εστίασης της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Το σύστημα ανίχνευσης περιλαμβάνει την ύπαρξη διαφόρων ανιχνευτών οι οποίοι δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίασηκαταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Το σύστημα κενού στη στήλη, κατά τη χρήση του μικροσκοπίου, είναι απαραίτητο για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί, σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Διαφορετικά τα ηλεκτρόνια θα συγκρούονταν με τα μόρια του αέρα και θα απορροφώντουσαν. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών κενού.

67

#### 4.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), ως μία από της σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές με εφαρμογές κυρίως στην οργανική χημεία, χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση αλλά και τη διευκρίνιση της συντάξεως αγνώστων ενώσεων. Όταν υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό τότε μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό.

Όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών τότε η απορροφούμενη υπέρυθρη ακτινοβολία διεγείρει τα μόρια σε υψηλότερα κβαντισμένες στάθμες δόνησης. Οι απορροφήσεις στην υπέρυθρη περιοχή οφείλονται σε διεγέρσεις δονήσεως ή παραμορφώσεως των δεσμών καθώς επίσης και περιστροφής του μορίου (μοριακές διεγέρσεις), οι οποίες γίνονται στη θεμελιώδη στάθμη ηλεκτρονιακής ενέργειας του συστήματος. Η περιοχή στην οποία γίνονται οι κυριότερες διεγέρσεις δονήσεως-παραμόρφωσης είναι μεταξύ 4000- 625cm<sup>-1</sup> και η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί σε απορρόφηση σε αυτή την περιοχή είναι της τάξεως 1-10kcal/mol, μικρότερη δηλαδή κατά 10 φορές της διαφοράς ενέργειας που αντιστοιχεί στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις (ΔΕ~30- 150kcal/mol).

Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε εκτάσεις και κάμψεις των δεσμών των μορίων ενώ τα άτομα στις ενώσεις τους δονούνται σε συγκεκριμένες συχνότητες ανάλογα με την ισχύ του δεσμού τους και το ατομικό τους βάρος. Με απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος μπορεί να υπάρχει διέγερση των ατόμων σε μεγαλύτερες ενεργειακές στάθμες. Οι απορροφήσεις που συνοδεύουν τις διεγέρσεις δονήσεως είναι συνήθως μικρού πλάτους και γι' αυτό στα φάσματα IR υπάρχουν κορυφές απορροφήσεως και όχι καμπύλες.

Αξίζει να τονιστεί ότι απαραίτητη προϋπόθεση για την απορρόφηση ακτινοβολίας είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου κατά τη διάρκεια της δονήσεως ταλάντωσης του δεσμού και έτσι συμμετρικά μόρια δεν απορροφούν στο υπέρυθρο. Αν ένα μη γραμμικό μόριο αποτελείται από *n* άτομα, τότε ο αριθμός των θεμελιωδών δονήσεων τάσεως είναι 3n- 6, που εμφανίζονται ως απορροφήσεις στο υπέρυθρο. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά που απαρτίζουν το δεσμό, τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του και η απορρόφηση μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους

68

κυματάριθμους. Οι δεσμοί Ο- Η, C- Η, Ν- Η οι οποίοι έχουν μεγαλύτερη ισχύ εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες (>3000cm<sup>-1</sup>).

Οι κυριότερες παραμορφώσεις που δίνουν απορρόφηση είναι οι εκτάσεις και οι κάμψεις των δεσμών. Οι δονήσεις τάσεως περιλαμβάνουν μεταβολές στο μήκος των δεσμών και οι κάμψεως μεταβολές στην γωνία μεταξύ των δεσμών. Είναι φανερό ότι κάθε δεσμός έχει ορισμένη ιδιοσυχνότητα και συνεπώς παρέχει αντίστοιχη απορρόφηση στο φάσμα. Οι δονήσεις τάσεως διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες, ενώ οι δονήσεις κάμψεως σε σήσεις, αιωρήσεις και συστροφές. Οι κυριότεροι τύποι δονήσεως φαίνονται στο Σχήμα 4.6.



**Σχήμα 4.6.** Σχηματική αναπαράσταση των κυριότερων δονήσεων, όπου (α) αντισυμμετρική, (β) συμμετρική, (γ) σείση, (δ) συστροφή, (ε) αιώρηση.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και τη συγκέντρωσή της στην παστίλια δίνεται από το νόμο Beer- Lambert-Bouguer,

$$I = I_0 e^{-acl}$$

όπου, *I*<sub>0</sub> η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα, *α* ο συντελεστής απορρόφησης, *c* η συγκέντρωση και *I* το πάχος του δείγματος.

Για την περιγραφή των βασικών δονήσεων ενός μορίου και τον υπολογισμό των συχνοτήτων που αναμένονται, πρέπει να είναι γνωστή η συμμετρία του μορίου, καθώς επίσης οι ατομικές μάζες και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει με τη λεγόμενη φυσική ανάλυση των συντεταγμένων.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT- IR) χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με την οποία μετράτε ολόκληρο το φάσμα με μία σάρωση στην περιοχή του υπερύθρου. Η ανάλυση Fourier είναι μια διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η καρδιά ενός φασματόμετρου που χρησιμοποιεί το μετασχηματισμό Fourier, είναι το συμβολόμετρο. Αυτό αποτελεί μια διάταξη κατά την οποία η φωτεινή δέσμη προσπίπτει σε ένα διαχωριστικό δέσμης, που μεταδίδει ένα μέρος του φωτός και ένα άλλο μέρος το ανακλά. Από το συμβολόμετρο λαμβάνεται το αντίστοιχο ιντερφερογράφημα που δίνει τη γραφική παράσταση της έντασης του φωτός εξόδου ως προς την υστέρηση δ. Η υστέρηση δ αποτελεί τη διαφορά στο μήκος της διαδρομής που ακολουθείται από δύο κύματα στο συμβολόμετρο.

Στο φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην έξοδο του ιντερφερομέτρου και τον ανιχνευτή. Εφόσον το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, το ιντερφερογράφημα περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Το φάσμα του δείγματος λαμβάνεται αφού πρώτα το δείγμα έχει διασπαρθεί σε σκόνη KBr. Ένα φάσμα υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier δίνει την διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας σε κυματάριθμους (cm<sup>-1</sup>).

Το φασματοφωτόμετρο (FT- IR) πλεονεκτεί έναντι εκείνου της φασματοσκοπίας (IR) εφόσον χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ευαισθησία, παρέχοντας βελτιωμένη αναλογία σήματος/θορύβου, ενώ ταυτόχρονα η λήψη του φάσματος γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier FT- IR.



Σχήμα 4.7. Σχηματικό διάγραμμα υπερύθρου φασματοφωτομέτρου (IR).

#### 4.6 Φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού (UV- Vis)

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας, διαλυμάτων που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b (cm). Συνήθως η συγκέντρωση c ενός αναλυτή που απορροφά συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon bc$$

όπου A η απορρόφηση, T η διαπερατότητα,  $\varepsilon$  σταθερά, b το μήκος της διαδρομής που διανύει η ακτινοβολία την κυψελίδα και c η συγκέντρωση του διαλύματος. Οι όροι  $P_0$  και P αναφέρονται στην ισχύ της ακτινοβολίας μετά τη διέλευσή της από την κυψελίδα που περιέχει τον διαλύτη και τον αναλυτή, αντίστοιχα.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer. Για να ισχύει ο νόμος του Beer, θα πρέπει η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική, η απορρόφηση να γίνεται σε έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής και τα σωματίδια που απορροφούν να δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και άσχετα προς τον αριθμό και το είδος τους.

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης Α ή της διαπερατότητας Τ σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λ γίνεται σε φασματοφωτόμετρο. Οι βασικές δομικές μονάδες σε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους- ορατού είναι οι παρακάτω.

Πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος που αναφέρεται ως πηγή φωτός. Μια τέτοια είναι η λυχνία εκκένωσης υδρογόνου η οποία παράλληλα με τη συνεχή ακτινοβολία (165-365nm) εκπέμπει και γραμμική ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Επιλογέας μήκους κύματος που μπορεί να είναι είτε φίλτρο είτε μονοχρωμάτορας. Τα φίλτρα αποτελούν μία πιο φθηνή επιλογή και διακρίνονται σε φίλτρα υάλου και φίλτρα συμβολής. Τα φίλτρα συμβολής είναι αυτά που χρησιμοποιούνται τόσο σε υπεριώδη όσο και σε ορατή ακτινοβολία. Αντίθετα, αυτά της υάλου που η λειτουργία τους οφείλεται σε φαινόμενα συμβολής του φωτός, αποτελούνται από λεπτότατο στρώμα διηλεκτρικού μεταξύ δύο ημιπερατών μεταλλικών επιφανειών επιστρωμένων σε υάλινα πλακίδια.

71

Πιο διαδεδομένα όμως χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας με τον οποίο υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος κατά τη μέτρηση (σάρωση φάσματος). Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι μια σχισμή εισόδου από την οποία εισέρχεται η δέσμη πολυχρωματικής ακτινοβολίας, ένα κάτοπτρο με το οποίο γίνεται η δέσμη γίνεται παράλληλη, ένα φράγμα περίθλασης με περιστροφή του οποίου γίνεται η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος, ένα δεύτερο κάτοπτρο και μια σχισμή εξόδου από την οποία εξέρχεται μονοχρωματική ακτινοβολία και της οποίας το εύρος παίζει σημαντικό ρόλο στην ισχύ της εξερχόμενης ακτινοβολίας.

Η κυψελίδα από χαλαζία για την τοποθέτηση του δείγματος. Ο ανιχνευτής που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό σήμα. Προτιμώνται φωτοπολλαπλασιαστές με μικρό χρόνο ανίχνευσης, δηλαδή φωτολυχνίες ειδικής κατασκευής με μεγάλη εσωτερική ενίσχυση που εκπέμπουν μεγάλο αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων στην άνοδο και εξαιτίας αυτού η ευαισθησία των φωτοπολλαπλασιαστών είναι ιδιαίτερα υψηλή. Τέλος ο ενισχυτής σήματος και όργανο ανάγνωσης. Στο Σχήμα 4.8. παρουσιάζεται ένα όργανο διπλής δέσμης.



#### Σχήμα 4.8. Σχηματική διάταζη φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης.

Η φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού χρησιμοποιείται στην ποσοτική ανάλυση σε ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, το οποίο καλύπτει τη χημεία, τη μεταλλουργία κλπ. Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού βρίσκει εφαρμογή τόσο σε ότι αφορά τη διερεύνηση της δομής μιας ένωσης αλλά και σε ό,τι έχει να κάνει με την ποιοτική ανάλυση.

#### Βιβλιογραφία

- [1] M. Sheik- Bahae, A. A. Said, T.H. Wei, D. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE J. of Quantum Electr., 26, p. 705-709, 1990
- [2] CRC Handbook of Laser Science and Technology, V.3, CRC Press, 2000
- [3] http://users.auth.gr/paloura/surfaces\_part2\_08.pdf
- [4] P. N. Prasad, D. J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley, 1991
- [5] M. G. Papadopulos, Nonlinear Optical Responses of Molecules, Solids and Liquids, Methods and Applications, Research Signpost, 2003

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Κεφάλαιο 5

### Λεπτά υμένια στο σύστημα BaTiO3

#### 5.1 Εισαγωγή- Σκοπός εργασίας

Η νανοτεχνολογία έχει αναδειχθεί ως μία τεχνολογική εναλλακτική λύση η οποία ανταποκρίνεται επιτυχώς σε απαιτήσεις όπως η βελτίωση της ανάλυσης και της ποιότητας των συσκευών που χρησιμοποιούνται στο σπίτι, στο χώρο εργασίας και οπουδήποτε αλλού.

Το τιτανικό βάριο (BaTiO<sub>3</sub>) είναι ένα υλικό χρήσιμο για εφαρμογές όπως πυκνωτές πολλαπλών στρωμάτων (MCL), πυροηλεκτρικοί ανιχνευτές, συσκευές δυναμικής μνήμης τυχαίας προσπέλασης (DRAM) και αισθητήρες (PTCR). Αρκετές νέες συσκευές κατασκευάζονται με βάση τα λεπτά υμένια BaTiO<sub>3</sub> όπως μετατροπείς φάσης, πυκνωτές λεπτών υμενίων, φωτοβολταϊκές διατάξεις και αισθητήρες υγρασίας. Υψηλής ποιότητας λεπτά υμένια BaTiO<sub>3</sub> χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υποστρώματα σε φωτονικές εφαρμογές. Η σύνθεση ενώσεων περοβσκιτικού τύπου με χημικό τύπο ABO<sub>3</sub>, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ασυνήθιστων μαγνητικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους αλλά και των ιδιοτήτων φωταύγειας που διαθέτουν. Άμορφες ενώσεις ημιαγωγών όπως είναι το BaTiO<sub>3</sub> εμφανίζονται να είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρες, δεδομένου ότι τα άμορφα στερεά μπορούν να παρουσιάσουν αυξημένο αριθμό ατελειών.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη σιδηροηλεκτρικών λεπτών υμενίων (φιλμ) BaTiO<sub>3</sub> με χρήση διαλυμάτων προδρόμων ενώσεων και η μελέτη της μικροδομής και των ιδιοτήτων τους. Η σύνθεση των υμενίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αλκοξειδίων και μεθόδων εναπόθεσης από διαλύματα, με ή χωρίς την προσθήκη πολυμερούς βελτιωτικού. Η εναπόθεση του υλικού πάνω σε καθαρά υποστρώματα χαλαζία (q), δίσκου (wafer) πυριτίου (Si) και πλατίνας (Pt) έγινε με την εφαρμογή διάφορων χημικών μεθόδων όπως την εμβάπτιση (dip- coating), την χύτευση σταγόνας (drop- casting) και την περιστροφή (spin- coating). Η σύνθεση και η πειραματική πορεία πραγματοποιήθηκαν με βάση παλαιότερες εργασίες όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία<sup>[1], [2], [3] [4]</sup>. Η τροποποίηση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν αφορούν κυρίως την αλλαγή των αντιδραστηρίων καθώς των συνθηκών κατά την πειραματική πορεία.

5.2 Σύνθεση λεπτών υμενίων με Χρήση Αλκοξειδίων, Εναπόθεση με τη Μέθοδο Εμβάπτισης (dip- coating) και Χαρακτηρισμός

Για τη σύνθεση λεπτών υμενίων BaTiO<sub>3</sub>, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια και διαλύτες,

- οξικό βάριο, (Ba acetate) [Ba(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]
  της εταιρίας Sigma Aldrich- καθαρότητας 99%,
- οξικό οξύ, (acetic acid) [CH<sub>3</sub>COOH]
  της εταιρίας Fluka- καθαρότητας 99.8%,
- απιονισμένο νερό, (deionized water) [H<sub>2</sub>O],
- αλκοξείδιο του τιτανίου, (Ti ethoxide) [Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)4]
  της εταιρίας Sigma Aldrich- καθαρότητας 97%,
- ακετυλική ακετόνη, (acetyl acetone) [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]
  της εταιρίας Sigma Aldrich- καθαρότητας 99+%,

ενώ οι αναλογίες που ακολουθήθηκαν είναι αυτές που φαίνονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Αναλογίες αντιδραστηρίων και διαλυτών.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΕ MOLES
$Ba(C_2H_3O_2)_2$	1
CH <sub>3</sub> COOH	18
H <sub>2</sub> O	40
Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	1
$C_5H_8O_2$	1

Οι μετρήσεις των ποσοτήτων έγιναν για n= 0.025<br/>moles χρησιμοποιώντας τον τύπο

$$n = \frac{m}{MB}$$

όπου nο αριθμός των moles, mη μάζα και MBτο μοριακό βάρος των αντιδραστηρίων.

Αρχικά, σε διάλυμα απιονισμένου νερού (deionized water m= 18.015gr) και οξικού οξέος (acetic acid m= 27.022gr) προστέθηκε με αργό ρυθμό το οξικό βάριο (Ba acetate m= 6.385gr). Το μίγμα αναδευόταν έως ότου προκύψει ένα καθαρό διαυγές διάλυμα (sol 1). Σε ένα άλλο δοχείο με ακετυλική ακετόνη (acetyl acetone m= 2.503gr) προστέθηκε υπό ανάδευση, σταγόνα- σταγόνα το αλκοξείδιο του τιτανίου (Ti ethoxide m= 5.702gr) σε ατμόσφαιρα αζώτου. Έτσι, σχηματίστηκε ένα κιτρινωπό διάλυμα (sol 2). Στη συνέχεια, ενώ το sol 2 συνέχιζε να αναδεύεται σε ατμόσφαιρα αζώτου, προστέθηκε σιγά το sol 1. Το τελικό sol που σχηματίστηκε είχε κίτρινο χρώμα. Στην Εικόνα 5.1 φαίνονται όλα τα διαλύματα.



Εικόνα 5.1. Διαλύματα sol της σύνθεσης λεπτών υμενίων με χρήση αλκοζειδίων.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα υποστρώματα, από τα οποία τρία ήταν δίσκοι (wafer) πυριτίου (Si) και μία πλατίνα (Pt). Αρχικά, τα wafer πυριτίου (Si) καθαρίστηκαν με κατεργασία σε υπέρηχους 15min με νερό και 15min με αιθανόλη, ενώ η πλατίνα (Pt) καθαρίστηκε με αιθανόλη.

Έπειτα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εμβάπτισης (dip- coating) παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια στα διάφορα υποστρώματα: υπόστρωμα wafer πυριτίου-AAT008a(Si1) που πραγματοποιήθηκε 1 εμβάπτιση, όπως επίσης υπόστρωμα wafer πυριτίου- AAT009a(Si2), υπόστρωμα wafer πυριτίου- AAT009b(Si3) και υπόστρωμα πλατίνας- AAT0010(Pt) με 5 εμβαπτίσεις. Η ταχύτητα απομάκρυνσης όλων των υποστρωμάτων από το διάλυμα ήταν 10.85mm/min. Για την εξάτμιση του διαλύτη, μετά από κάθε εμβάπτιση σε όλα τα δείγματα έγινε ξήρανση, με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι. Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζεται το σύστημα μεθόδου dip- coating της εταιρίας KSV Nima που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος.



Εικόνα 5.2. Σύστημα μεθόδου εμβάπτισης (dip- coating).

Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια πορσελάνης και σε ηλεκτρικό φούρνο, όπου και πραγματοποιήθηκε η θερμική τους επεξεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και την ανάπτυξη των κεραμικών φάσεων του BaTiO<sub>3</sub>, όπως φαίνονται στην Εικόνα 5.3. Ο ηλεκτρικός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Thermolab.



**Εικόνα 5.3.** (α) Τρόπος τοποθέτησης δείγματος σε χωνευτήρι πορσελάνης. (β) Ηλεκτρικός φούρνος.

Για τα δείγματα ΑΑΤΟ08a(Si1), ΑΑΤΟ09a(Si2) και ΑΑΤΟ010(Pt) η θέρμανση έγινε με 5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min, ενώ το δείγμα ΑΑΤΟ09b(Si3) θερμάνθηκε με 5°C/1min μέχρι τους 800°C παραμένοντας κι αυτό στη μέγιστη θερμοκρασία για 5min. Όλα τα δείγματα στη συνέχεια ψύχθηκαν. Τέλος, έγινε ο χαρακτηρισμός των υμενίων με την περίθλαση ακτίνων- X (XRD). Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω (Εικόνα 5.4- Εικόνα 5.7).



700





Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) των Εικόνων 5.4, 5.5 και 5.6 παρατηρούμε ότι για τα δείγματα ΑΑΤ008a(Si1), ΑΑΤ009a(Si2) και ΑΑΤ009b(Si3) εμφανίζεται μία κορυφή στις 70°. Η κορυφή αυτή οφείλεται στα υποστρώματα, τα οποία είναι wafer πυριτίου (Si). Ωστόσο, στην περίπτωση του δείγματος ΑΑΤ009a(Si2) (Εικόνα 5.5), η ένταση της κορυφής φαίνεται να είναι πιο ισχυρή έναντι αυτής του ΑΑΤ008a(Si1) (Εικόνα 5.4). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο δείγμα ΑΑΤ009a(Si2) το υμένιο που έχει σχηματιστεί είναι πιο παχύ, αφού έχουν γίνει 5 εμβαπτίσεις σε σχέση με το δείγμα ΑΑΤ008a(Si1) που έχει γίνει 1 εμβάπτιση.

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) της Εικόνας 5.7 του δείγματος AAT010(Pt), εμφανίζει δύο κορυφές στις 40° και στις 70°. Η κορυφή στις 40° είναι αυτή του υποστρώματος της πλατίνας (Pt) και στις 70° του πυριτίου (Si). Λόγο της μη ικανοποιητικής επίστρωσης υμενίου στο υπόστρωμα και συνεπώς της μη εμφάνισης κρυσταλλικής φάσης αφού δεν φαίνονται ανακλάσεις από το υλικό που επιστρώθηκε, δεν συνεχίστηκε η μελέτη των δειγμάτων με άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού.

# 5.3 Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού, Εναπόθεση με τη Μέθοδο Εμβάπτισης (dip- coating) και Χαρακτηρισμός

Η σύνθεση λεπτών υμενίων BaTiO<sub>3</sub> που πραγματοποιήθηκε αυτή τη φορά είναι παραλλαγή της προηγούμενης, αφού τώρα χρησιμοποιήθηκε ως πηγή τιτανίου το Ti butoxide, αλλά προστέθηκε επίσης ως πολυμερές βελτιωτικό, η πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP polyvinylpyrrolidone). Αναλυτικά, τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω,

- οξικό βάριο, (Ba acetate) [Ba(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]
  της εταιρίας Sigma Aldrich- καθαρότητας 99%,
- οξικό οξύ, (acetic acid) [CH<sub>3</sub>COOH]
  της εταιρίας Fluka- καθαρότητας 99.8%,
- απιονισμένο νερό, (deionized water) [H<sub>2</sub>O],
- πολυβινυλοπυρρολιδόνη, (PVP polyvinylpyrrolidone) [C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO]<sub>n</sub> της εταιρίας Sigma Aldrich,
- αλκοξείδιο του τιτανίου, (Ti butoxide) [Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]
  της εταιρίας Fluka- καθαρότητας 97%,
- ακετυλική ακετόνη, (acetyl acetone) [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]
  της εταιρίας Sigma Aldrich- καθαρότητας 99+%,

ενώ οι αναλογίες που ακολουθήθηκαν είναι αυτές που φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΕ MOLES
$Ba(C_2H_3O_2)_2$	1
CH <sub>3</sub> COOH	18
$H_2O$	40
$(C_6H_9NO)_n$	1
Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1

Πίνακας 5.2. Αναλογίες αντιδραστηρίων, διαλυτών και πολυμερούς βελτιωτικού.

Οι μετρήσεις των ποσοτήτων έγιναν για n= 0.025moles χρησιμοποιώντας τη σχέση που συνδέει τον αριθμό των moles *n*, την μάζα *m* και το μοριακό βάρος *MB* των αντιδραστηρίων, που παρατέθηκε στο προηγούμενο πείραμα.

Αρχικά, σε διάλυμα απιονισμένου νερού (deionized water m= 18.015gr) και οξικού οξέος (acetic acid m= 27.022gr) προστέθηκε με αργό ρυθμό το οξικό βάριο (Ba κατόπιν με τον ίδιο acetate m = 6.385 gr) και τρόπο προστέθηκε η πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP m= 1.5gr). Το μίγμα αναδευόταν έως ότου προκύψει ένα καθαρό διαυγές διάλυμα (sol 1). Σε ένα άλλο δοχείο με ακετυλική ακετόνη (acetyl acetone m= 2.503gr) προστέθηκε υπό ανάδευση, σταγόνα- σταγόνα το αλκοξείδιο του τιτανίου (Ti butoxide m= 8.508gr) σε ατμόσφαιρα αζώτου. Έτσι, σχηματίστηκε ένα κιτρινωπό διάλυμα (sol 2). Στη συνέχεια, ενώ το sol 2 συνέχιζε να αναδεύεται σε ατμόσφαιρα αζώτου, προστέθηκε σιγά- σιγά το sol 1. Το τελικό sol που σχηματίστηκε είχε κίτρινο χρώμα. Στην Εικόνα 5.8 φαίνονται όλα τα διαλύματα.



Εικόνα 5.8. Διαλύματα sol της σύνθεσης λεπτών υμενίων με τη προσθήκη πολυμερούς βελτιωτικού.

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν πέντε υποστρώματα, τα οποία ήταν μία πλατίνα (Pt), δύο χαλαζίες (q) και δύο δίσκοι (wafer) πυριτίου (Si). Αρχικά, η πλατίνα (Pt) και τα wafer πυριτίου (Si) καθαρίστηκαν με κατεργασία σε υπέρηχους, 10min με νερό- 10min με αιθανόλη- 10min με ακετόνη και 5min με νερό- 5min με αιθανόλη- 5min με ακετόνη αντίστοιχα.

Έπειτα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εμβάπτισης (dip- coating) παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια στα διάφορα υποστρώματα: υπόστρωμα πλατίνας-AAT012(Pt), υπόστρωμα χαλαζία- AAT013(q1) και υπόστρωμα wafer πυριτίου-AAT015(Si1), στα οποία πραγματοποιήθηκαν 5 εμβαπτίσεις. Επίσης, παρασκευάστηκαν υμένια σε υποστρώματα: υπόστρωμα χαλαζία- AAT014(q2) και υπόστρωμα wafer πυριτίου- AAT016(Si2), με 1 εμβάπτιση. Η ταχύτητα απομάκρυνσης όλων των υποστρωμάτων από το διάλυμα ήταν 10.85mm/min. Για την εξάτμιση του διαλύτη, μετά από κάθε εμβάπτιση σε όλα τα δείγματα έγινε ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι. Το σύστημα μεθόδου dip- coating που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ίδιο με αυτό του προηγούμενου πειράματος της εταιρίας KSV Nima.

Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια πορσελάνης και σε ηλεκτρικό φούρνο, όπου και πραγματοποιήθηκε η θερμική τους επεξεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και την ανάπτυξη των κεραμικών φάσεων του BaTiO<sub>3</sub>. Η θέρμανση έγινε με 5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min και στη συνέχεια ψύχθηκαν. Ο ηλεκτρικός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Thermolab. Στην Εικόνα 5.9 παρουσιάζεται το δείγμα AAT012(Pt) πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία.



Εικόνα 5.9. Το δείγμα ΑΑΤ012(Pt) πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία.

Τέλος, έγινε ο χαρακτηρισμός των υμενίων με την περίθλαση ακτίνων- X (XRD). Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω (Εικόνα 5.10- Εικόνα 5.14).



Εικόνα 5.10. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤΟΙ2(Pt) (δεζιά: η περιοχή 20°- 60° σε μεγέθυνση).

Στην Εικόνα 5.10 το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) του δείγματος AAT012(Pt) εμφανίζει δύο ισχυρές κορυφές στις 40° και στις 70°. Οι κορυφές αυτές οφείλονται στο υπόστρωμα. Η κορυφή ανάκλασης στις 70° οφείλεται στο πυρίτιο (Si), ενώ στις 40° στην πλατίνα (Pt). Οι μικρές κορυφές γύρω από τις 40° είναι οι δορυφορικές ανακλάσεις οι οποίες αντιστοιχούν στο ολικό πάχος του στρώματος της πλατίνας και δείχνουν την καλή ποιότητα της επίστρωσής της (Εικόνα 5.10 δεξιά). Ωστόσο, υπάρχει άλλη μία κορυφή κοντά στις  $22^{\circ}$  η οποία δείχνει την ύπαρξη οξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>).



AAT013(q1).



ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα AAT015(Si1).





Εικόνα 5.14. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα AAT016(Si2).

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) των Εικόνων 5.11 και 5.12, παρατηρούμε ότι τα δείγματα AAT013(q1) και AAT014(q2) εμφανίζουν μία κορυφή ανάκλασης στις 20°. Η κορυφή αυτή και στις δύο περιπτώσεις αποδίδεται στο πολυμερές PVP. Στα διαγράμματα των Εικόνων 5.13 και 5.14 (δείγματα AAT015(Si1) και AAT016(Si2) αντίστοιχα), η κορυφή στις 70° αποδίδεται στο wafer πυριτίου (Si), δηλαδή στο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε. Λόγο της μη ικανοποιητικής επίστρωσης υμενίου στο υπόστρωμα και συνεπώς της μη εμφάνισης κρυσταλλικής φάσης αφού δεν φαίνονται ανακλάσεις από το υλικό που επιστρώθηκε, η μελέτη δεν προχώρησε των δειγμάτων με άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού.

# 5.4 Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού, Εναπόθεση με τη Μέθοδο χύτευσης Σταγόνας (drop- casting) και Χαρακτηρισμός

Για την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν ίδια αρχικά διαλύματα με αυτά που περιεγράφηκαν στο προηγούμενο πείραμα <sup>(βλέπε σελ.81-82)</sup>. Εδώ χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα υποστρώματα τα οποία ήταν δύο χαλαζίες (q), ένας δίσκος (wafer) πυριτίου (Si) και μία πλατίνα (Pt).

Για την παρασκευή λεπτών υμενίων εφαρμόστηκε η μέθοδος εμβάπτισης (dipcoating) με χρήση του συστήματος της εταιρίας KSV Nima σε όλα τα υποστρώματα: υπόστρωμα χαλαζία- AAT017(q1), υπόστρωμα χαλαζία- AAT018(q2), υπόστρωμα wafer πυριτίου- AAT019(Si) και υπόστρωμα πλατίνας- AAT020(Pt) στα οποία πραγματοποιήθηκε 1 εμβάπτιση. Η ταχύτητα απομάκρυνσης όλων των υποστρωμάτων από το διάλυμα ήταν 21.71mm/min. Επιπλέον, μετά την εμβάπτιση για την εξάτμιση του διαλύτη από όλα τα δείγματα έγινε ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι.

Έπειτα, στα δείγματα ΑΑΤ017(q1)- υπ. χαλαζία, ΑΑΤ019(Si)- υπ. wafer πυριτίου και ΑΑΤ020(Pt)- υπ. πλατίνας εναποτέθηκε υλικό με τη μέθοδο χύτευσης σταγόνας (drop- casting), δηλαδή τοποθετήθηκαν σταγόνες του διαλύματος στην επιφάνεια του υποστρώματος με τη χρήση πιπέτας. Στη συνέχεια, τα δείγματα ξηράθηκαν με πιστολάκι θερμού αέρα με σκοπό και πάλι την εξάτμιση του διαλύτη.

Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετήθηκαν πάνω σε κεραμικό πλακίδιο και σε ηλεκτρικό φούρνο, όπου και πραγματοποιήθηκε η θερμική τους επεξεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και την ανάπτυξη κεραμικών φάσεων του BaTiO<sub>3</sub>. Η θέρμανση έγινε με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min και στη συνέχεια ψύχθηκαν. Ο ηλεκτρικός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Thermolab. Τέλος, έγινε ο χαρακτηρισμός των υμενίων. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω. Η Εικόνα 5.15 απεικονίζει όλα τα δείγματα μετά τη θερμική επεξεργασία.



Εικόνα 5.15. Δείγματα μετά τη θερμική επεξεργασία.

Για το δείγμα ΑΑΤ017(q1) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD), ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), μέτρηση του φάσματος απορρόφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV- Vis) καθώς και μέτρηση των φασμάτων υπέρυθρου (IR) (Εικόνα 5.16- Εικόνα 5.19).



Εικονα 5.18. Φασμα απορροφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV- Vis) για το δείγμα ΑΑΤ017(q1).

το δείγμα ΑΑΤΟ17(q1).

Από το διάγραμμα της Εικόνας 5.16 του δείγματος ΑΑΤ017(q1) με την τεχνική περίθλασης ακτίνων- X (XRD) εμφανίζεται το καθαρό περιθλασίγραμμα (φάση) του BaTiO<sub>3</sub>. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.17 με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), η επιφάνεια του υμενίου που έχει σχηματιστεί δεν είναι επίπεδη και

συνεχής. Έχει θρυμματιστεί επιφανειακά δημιουργώντας νησίδες, γεγονός που συνεπάγεται την κακή ποιότητα του σχηματισθέντος υμενίου.

Στην Εικόνα 5.18 δείχνεται το φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV-Vis) του δείγματος, ως προς την ενέργεια (eV) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Από την τομή της επέκτασης του γραμμικού τμήματος του φάσματος του υμενίου με τον άξονα *x*, μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα της κρυσταλλικής φάσης που σχηματίστηκε και το οποίο είναι 3.55eV. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά σε αντίστοιχες τιμές υμενίων BaTiO<sub>3</sub> από την βιβλιογραφία <sup>[5]</sup>.

Στην Εικόνα 5.19 φαίνονται τα φάσματα υπερύθρου (IR) του υποστρώματος (διακεκομμένη γραμμή) και του δείγματος μετά την εναπόθεση των υμενίων. Όπως αναμένεται, στο αρχικό φάσμα του υποστρώματος εμφανίζονται οι κορυφές ανακλαστικότητας του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Συγκεκριμένα, σε μελέτες που έχουν γίνει πάνω στα φάσματα υπερύθρου άμορφης και κρυσταλλικής σίλικας, οι τρεις κορυφές για κυματάριθμους περίπου στα 460 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup> και 1100 cm<sup>-1</sup> όπως επίσης και ο ώμος στα 1215 cm<sup>-1</sup> προέρχονται από συγκεκριμένους τρόπους δονήσεων των οξυγόνων σε σχέση με τα άτομα του πυριτίου που γεφυρώνουν. Οι δονήσεις αιώρησης των δεσμών Si- O- Si και O- Si- Ο μπορούν να συσχετιστούν με τη χαμηλότερης συχνότητας κορυφή στα 460 cm<sup>-1</sup>. Η συμμετρική δόνηση έκτασης των ατόμων του οξυγόνου κατά μήκος μιας γραμμής που διχοτομεί τον άξονα των δύο ατόμων του πυριτίου χαρακτηρίζει τον τρόπο δόνησης που αντιστοιχεί στα 795 cm<sup>-1</sup>. Η κορυφή στους 1100 cm<sup>-1</sup> και ο υψηλής συχνότητας ώμος της στους 1215 cm<sup>-1</sup>, προκύπτουν από τις ασύμμετρες κινήσεις τάσης των ατόμων του οξυγόνου καθώς κινούνται εμπρός και πίσω κατά μήκος μιας παράλληλης γραμμής ως προς τον άξονα που ενώνει τα δύο άτομα πυριτίου.

Το φάσμα του δείγματος μετά την εναπόθεση των υμενίων εμφανίζεται παρόμοιο με την διαφορά ότι ο ώμος στα 1215cm<sup>-1</sup> ενισχύεται σημαντικά. Η αλλαγή αυτή αποδίδεται στην τροποποίηση της επιφάνειας με την δημιουργία του υμενίου από μορφολογικά κατοπτρική σε ανομοιόμορφη που ενισχύει το φαινόμενο της διαχεόμενης ανάκλασης. Αυτό προκαλεί αλλαγή στην σχετική ένταση εγκάρσιας και διαμήκους απορρόφησης με αποτέλεσμα την ενίσχυση του ώμου στα 1215cm<sup>-1</sup>. Το σημαντικό όμως αποτέλεσμα της μελέτης αυτής είναι η ενίσχυση της απορρόφησης περίπου στα 600cm<sup>-1</sup> που συνδέεται με τις δονήσεις των δεσμών Ti- Ο του BaTiO<sub>3</sub> που ανιχνεύεται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

 Για το δείγμα ΑΑΤ018(q2) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD), ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και μέτρηση του φάσματος απορρόφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV- Vis) (Εικόνα 5.20-Εικόνα 5.22).



Εικόνα 5.20. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤ018(q2).

Εικόνα 5.21. Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για το δείγμα ΑΑΤ018(q2).



Εικόνα 5.22. Φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV- Vis) για το δείγμα ΑΑΤ018(q2).

Παρατηρώντας το διάγραμμα της Εικόνας 5.20 για το δείγμα AAT018(q2) με την τεχνική περίθλασης ακτίνων- X (XRD), βλέπουμε ότι εμφανίζεται μία κορυφή περίπου στις 20° η οποία μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του πολυμερούς PVP.

Συνεπώς, με βάσει τα παραπάνω και σε σύγκριση με το αντίστοιχο διάγραμμα για το δείγμα AAT017(q1) (Εικόνα 5.16), στο οποίο είχε πραγματοποιηθεί μία εμβάπτιση με την μέθοδο dip- coating και κατόπιν εφαρμογή της μεθόδου drop- casting,

παρατηρούμε ότι η εμβάπτιση που έγινε με τη μέθοδο dip- coating, δεν παίζει σημαντικό ρόλο αφού με τη μέθοδο αυτή δημιουργούνται μικρά πάχη για τα υμένια, τα οποία δεν κρυσταλλώνονται.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.21, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), η επιφάνεια του υποστρώματος εμφανίζεται να καλύπτεται ομοιογενώς από το υμένιο. Ακόμα, στην επιφάνεια του υμενίου εμφανίζονται και δευτερογενής νησίδες από το υλικό.

Στην Εικόνα 5.22 του φάσματος απορρόφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV- Vis) αν και το δείγμα είναι πολύ πυκνό και η απορροφητικότητα είναι πολύ υψηλή μπορούμε προσεγγιστικά να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα του BaTiO<sub>3</sub> που σχηματίζεται περίπου στα 3.55eV.

 Για το δείγμα ΑΑΤ019(Si) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD) και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Εικόνα 5.23- Εικόνα 5.24).





Εικόνα 5.23. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤΟ19(Si).

Εικόνα 5.24. Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για το δείγμα ΑΑΤ019(Si).

Στην Εικόνα 5.23 (διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) του δείγματος AAT019(Si)) εμφανίζονται κορυφές ανάκλασης, που μπορούν να αποδοθούν στο καθαρό περιθλασίγραμμα (φάση) του BaTiO<sub>3</sub>. Παράλληλα, στην Εικόνα 5.24 όπου δείχνεται φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του δείγματος, παρατηρούμε ότι η επιφάνεια του υμενίου είναι συνεχής και επίπεδη. Επίσης, πάνω στην επιφάνεια του υμενίου έχουν σχηματιστεί νησίδες από το υλικό.

 Για το δείγμα ΑΑΤ020 έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Εικόνα 5.25- Εικόνα 5.26).



Εικόνα 5.25. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤΟ20(Pt) (δεζιά: η περιοχή 20°- 60° σε μεγέθυνση).



Εικόνα 5.26. Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για το δείγμα ΑΑΤΟ20(Pt).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.25 (διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD)), η εναπόθεση σε υπόστρωμα πλατίνας (δείγμα AAT020(Pt)) παράγει ένα υμένιο στο ανιχνεύονται οι φάσεις: α) του τιτανικού βαρίου (BaTiO<sub>3</sub>), β) οξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) και γ) του μη στοιχειομετρικού (BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>). Η κορυφή που εμφανίζεται κοντά στις 40° οφείλεται στο υπόστρωμα της πλατίνας (Pt). Οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν αναγράφονται επί της Εικόνας 5.25 (δεξιά). Από την Εικόνα 5.26 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρατηρούμε ότι το υμένιο δεν είναι ομοιογενές, καθώς εμφανίζονται μόνο νησίδες του υλικού μετά την εναπόθεση.

# 5.5 Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού, Εναπόθεση με τη Μέθοδο Περιστροφής (spin- coating) και Χαρακτηρισμός

Για την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν ίδια αρχικά διαλύματα με αυτά που περιεγράφηκαν σε προηγούμενο πείραμα <sup>(βλέπε σελ.81-82)</sup>. Στο συγκεκριμένο πείραμα εφαρμόστηκε η μέθοδος περιστροφής (spin- coating) σε δύο υποστρώματα πλατίνας (Pt).

Αρχικά, όταν το κάθε υπόστρωμα τοποθετήθηκε στο πλατό της συσκευής, έγινε κενό με την μηχανική αντλία, εναποτέθηκε με πιπέτα υλικό από το διάλυμα και με κλειστό το καπάκι το σύστημα τέθηκε σε λειτουργία με 400στροφές/min για 10s. Στη συνέχεια, υπόστρωμα πλατίνας-AAT021(Pt1) πραγματοποιήθηκαν στο 2200στροφές/min 40s πλατίνας-AAT022(Pt2) για ενώ υπόστρωμα στο πραγματοποιήθηκαν 3000στροφές/min για 40s. Με το πέρας της διαδικασίας αυτής, τα δείγματα ξηράθηκαν με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι, με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη. Στην Εικόνα 5.27 φαίνεται η συσκευή μεθόδου spin- coating της εταιρίας CHEMAT Technology που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος.



Εικόνα 5.27. Συσκευή μεθόδου περιστροφής (spin- coating).

Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετήθηκαν πάνω σε κεραμικό πλακίδιο και σε ηλεκτρικό φούρνο, όπου και πραγματοποιήθηκε η θερμική τους επεξεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και την ανάπτυξη των κεραμικών φάσεων του BaTiO<sub>3</sub>. Η θέρμανση έγινε με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min και στη συνέχεια ψύχθηκαν. Ο ηλεκτρικός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Thermolab. Τέλος, έγινε ο χαρακτηρισμός των υμενίων, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.  Για το δείγμα AAT021(Pt1) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD), του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM), μέτρηση του φάσματος φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X (XPS) καθώς και μέτρηση του φάσματος υπερύθρου (IR) (Εικόνα 5.28- Εικόνα 5.32).



Εικόνα 5.28. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤΟ21(Pt1) (κάτω: η περιοχή 20°- 80° σε μεγέθυνση).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.28, το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) του δείγματος AAT021(Pt1), παρουσιάζει κορυφές ανάκλασης που μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη: α) του κυβικού τιτανικού βαρίου (BaTiO<sub>3</sub>) με πλεγματική σταθερά a= 4.12Å, β) του κυβικού τιτανικού βαρίου (BaTiO<sub>3</sub>) με πλεγματική σταθερά a= 3.86Å και γ) πιθανό εξαγωνικό (Pt<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>). Η κορυφή που εμφανίζεται κοντά στις 40° οφείλεται στο υπόστρωμα της πλατίνας (Pt). Οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν αναγράφονται επί της Εικόνας 5.28 (κάτω).



Εικόνα 5.29. Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα ΑΑΤΟ21(Pt1).

Στην Εικόνα 5.29 απεικονίζεται η επιφάνεια του δείγματος AAT021(Pt1) με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM). Παρατηρούμε ότι το υμένιο που δημιουργήθηκε πάνω στο υπόστρωμα της πλατίνας (Pt) είναι ομοιόμορφο και εμφανίζει μια αρκετά ομαλή επιφάνεια με μικρή τραχύτητα.



Εικόνα 5.30. Φάσμα υπερύθρου (IR) για το δείγμα ΑΑΤΟ21(Pt1).

Ωστόσο, το αντίστοιχο φάσμα υπερύθρου (IR) της Εικόνας 5.30, δεν εμφανίζει ισχυρές απορροφήσεις που να μπορούν να ταυτοποιηθούν με αυτές του BaTiO<sub>3</sub>.

#### Λεπτά υμένια στο σύστημα BaTiO<sub>3</sub> Κεφάλαιο 5



<sup>1</sup>802 800 798 796 794 792 790 788 786 784 782 780 778 Binding Energy (eV) **Εικόνα 5.31.** Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- X (XPS) για το δείγμα AAT021(Pt1), στην περιοχή Ba3d.



Εικόνα 5.32. Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα ΑΑΤΟ21(Pt1), στην περιοχή Ti2p.

Στην Εικόνα 5.31 δείχνεται το φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- X (XPS) του δείγματος AAT021(Pt) στην ενεργειακή περιοχή του τροχιακού 3d του βαρίου. Όπως παρατηρείται, έπειτα από ανάλυση με μικτές Γκαουσιανές-Λορεντζιανές συναρτήσεις, το φάσμα αποτελείται από δύο συνιστώσες. Η κορυφή στα 782.6eV αποδίδεται στην ύπαρξη βαρίου υψηλού σπιν (5/2) των 3d τροχιακών του, ενώ αντίστοιχα η κορυφή στα 798.0eV στην ύπαρξη βαρίου χαμηλού σπιν (3/2) των 3d τροχιακών του. Οι θέσεις των δύο κορυφών καθώς και ο διαχωρισμός του τροχιακού σπιν μεταξύ των δύο κορυφών που είναι 15.4eV, συμφωνούν βάσει βιβλιογραφίας με την ύπαρξη οξειδίου του βαρίου (BaO).

Αντίστοιχα, το φάσμα στην Εικόνα 5.32 είναι αυτό της ενεργειακής περιοχής του τροχιακού 2p του τιτανίου. Η ανάλυση με χρήση μικτών Γκαουσιανών-Λορεντζιανών συναρτήσεων δείχνει ότι το φάσμα αποτελείται από δύο συνιστώσες. Η κορυφή στα 462.0eV οφείλεται στην ύπαρξη τιτανίου υψηλού σπιν (3/2) των 2p τροχιακών του, ενώ αντίστοιχα η κορυφή στα 467.8eV στην ύπαρξη τιτανίου χαμηλού σπιν (1/2) των 2p τροχιακών του. Οι θέσεις των δύο κορυφών καθώς και ο διαχωρισμός του τροχιακού σπιν μεταξύ των δύο κορυφών που είναι 5.8eV, συμφωνούν βάσει βιβλιογραφίας με την ύπαρξη οξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>).

Γενικά, από τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποσότητα του τιτανίου στο διάλυμα ήταν ελάχιστη σε σχέση με αυτή του βαρίου. Ωστόσο, το γεγονός αυτό φαίνεται να είναι αναμενόμενο, αφού με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X (XPS) το δείγμα μελετάται επιφανειακά. Αυτό σημαίνει ότι πιθανόν υπήρχε αδιάλυτη ποσότητα βαρίου επιφανειακά του υμενίου. Για το δείγμα AAT022(Pt2) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD) και του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM). Επίσης, μετρήθηκε ο βρόχος υστέρησης (Εικόνα 5.33- Εικόνα 5.35).



Εικόνα 5.33. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤΟ22(Pt2) (κάτω: η περιοχή 20°- 80° σε μεγέθυνση).

Παρατηρώντας την Εικόνα 5.33 του δείγματος AAT022(Pt2) με την τεχνική περίθλασης ακτίνων- X (XRD) βλέπουμε κάποιες κορυφές ανάκλασης. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην ύπαρξη ορθορομβικού  $Ba_2Ti_{13}O_{22}$  με σταθερές πλέγματος a=11.651Å, b=14.107Å και c=10.054Å. Η κρυσταλλική φάση που ταυτοποιήθηκε αναγράφεται επί της Εικόνας 5.33 (κάτω).



Εικόνα 5.34. Βρόχος υστέρησης για το δείγμα ΑΑΤΟ22(Pt2).

Στη συνέχεια, έπειτα από μέτρηση του βρόχου υστέρησης (Εικόνα 5.34), προκύπτει ότι ο βρόχος χαρακτηρίζεται από μικρό συνεκτικό πεδίο.



Εικόνα 5.35. Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα ΑΑΤ022(Pt2).

Από την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος AAT022(Pt2) με χρήση της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) (Εικόνα 5.35), προκύπτει ότι το υμένιο που δημιουργήθηκε πάνω στο υπόστρωμα της πλατίνας είναι ομοιόμορφο και εμφανίζει μια αρκετά ομαλή επιφάνεια με μικρή τραχύτητα.
#### 5.6 Συμπεράσματα- Μελλοντική έρευνα

Στην εργασία αυτή αναπτύχθηκαν σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένια (φιλμ) από τιτανικό βάριο (BaTiO<sub>3</sub>). Η ανάπτυξη των υμενίων πραγματοποιήθηκε με χρήση αλκοξειδίων και μεθόδων εναπόθεσης από διαλύματα, με ή χωρίς βελτιωτικά σε διάφορα υποστρώματα όπως χαλαζία, μονοκρυσταλλικού πυριτίου και πλατίνας.

Τα υμένια που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο εναπόθεσης εμβάπτισης (dipcoating) είτε με τη χρήση αλκοξειδίων είτε με την προσθήκη πολυμερούς βελτιωτικού, ανεξαρτήτως του υποστρώματος (χαλαζία (q), δίσκος (wafer) πυριτίου (Si), πλατίνα (Pt)), του αριθμού των εμβαπτίσεων (1, 5) ή της μέγιστης θερμοκρασίας που επιτεύχθηκε κατά την θερμική τους επεξεργασία (700°C, 800°C) ήταν πολύ λεπτά και δεν έγινε δυνατή η σταθεροποίηση της επιθυμητής φάσης.

Με τη μέθοδο εναπόθεσης χύτευσης σταγόνας (drop- casting) επιτεύχθηκαν παχύτερα υμένια και έγινε δυνατή η σταθεροποίηση της κρυσταλλικής φάσης BaTiO<sub>3</sub> στα υποστρώματα χαλαζία (q), δίσκου (wafer) πυριτίου (Si) και πλατίνας (Pt). Ωστόσο, στην περίπτωση του υποστρώματος της πλατίνας (Pt) παρατηρήθηκαν και ξένες φάσεις όπως οξείδια του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) και η μη στοιχειομετρική φάση (BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>). Ένα βασικό μειονέκτημα της τεχνικής drop- casting είναι ότι έδωσε ανομοιογενή σε πάχος επικάλυψης υμένια τα οποία δεν προσφέρονται για μετρήσεις ηλεκτρικής χωρητικότητας και υστέρησης.

Με τη μέθοδο εναπόθεσης περιστροφής (spin- coating) αναπτύχθηκαν υμένια πάνω στα υποστρώματα πλατίνας (Pt) με ομοιογενείς επιφάνειες. Οι κρυσταλλικές φάσεις που παρατηρήθηκαν ήταν η κυβική BaTiO<sub>3</sub> με πλεγματική σταθερά α= 4.12, η κυβική BaTiO<sub>3</sub> με πλεγματική σταθερά α= 3.86 και η εξαγωνική Pt<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (στην περίπτωση εφαρμογής μέτριας ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος: 2200στροφές/min) και η ορθορομβική Ba<sub>2</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>22</sub> (για μεγάλη ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος: 3000στροφές/min). Ο λόγος που παρατηρήθηκαν ποικίλες κρυσταλλικές φάσεις πιθανότατα οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες που μπορεί να υπήρξαν κατά την έψηση. Τα λεπτά υμένια είναι πολύ ευαίσθητα και οποιαδήποτε μεταβολή της ποσότητας οξυγόνου κατά την θερμική τους επεξεργασία στον ηλεκτρικό φούρνο μπορεί να τα επηρέασε. Μελλοντικές προσπάθειες θα πρέπει να εστιαστούν στην επικάλυψη παχύτερων υμενίων (0.5-2 μm). Σημαντικό επίσης είναι να βελτιωθούν οι συνθήκες ανάπτυξης των υμενίων (έψηση) ώστε να δίνουν καθαρά τις επιθυμητές κρυσταλλικές φάσεις. Η δουλειά που μπορεί να λάβει χώρα μελλοντικά είναι η διερεύνηση μεικτών συστημάτων. Τέτοια συστήματα μπορεί να είναι τα BaTiO<sub>3</sub>- BiFeO<sub>3</sub> και BaTiO<sub>3</sub>- PbTiO<sub>3</sub>, σε διάφορες σχετικές αναλογίες.

#### Βιβλιογραφία

- M. Garcia- Hernandez, Effect of Materials on the Morphological and Optical Properties of Er Doped BaTiO3 Nanocrystalline Films, Materials Transactions, Vol. 54, No. 5, pp.806- 810, 2013
- [2] L. V. Maneeshya, Influence of annealing temperature and oxygenatmosphere on the optical and photoluminescence properties of BaTiO3 amorphous thin films prepared by sol- gel method, J. Mater Sci: Mater Electron, 24:848- 854, 2013
- [3] Hiromitsu Kozuka, Crack-Free, Thick Ceramic Coating Films via Non-Repetitive Dip-Coating Using Polyvinylpyrrolidone as Stress-Relaxing Agent, Journal of sol- gel Science and Technology 19, 205–209, 2000
- [4] Hirofumi Matsuda, Room- temperature synthesis of ctystalline barium titanate thin films by high- concetration sol- gel method, Journal of Non- Crystalline Solids 271, 162- 166, 2000
- [5] Iraqi Journal of Physics, Vol. 10, No.17, pp. 41- 44, 2012

# ПАРАРТНМА

### Παράρτημα

#### Ι. Παράθεση πρόσθετων δειγμάτων

Κατά τη διεξαγωγή του τελευταίου πειράματος, στο οποίο αναπτύχθηκαν λεπτά υμένια με προσθήκη πολυμερούς βελτιωτικού και εναπόθεση σε διάφορα υποστρώματα με χρήση της μεθόδου περιστροφής (spin- coating) <sup>(βλέπε σελ. 93)</sup>, παρασκευάστηκαν τρία ακόμα δείγματα. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν στα τρία αυτά δείγματα ήταν ίδιες με αυτές των υπόλοιπων δειγμάτων του πειράματος που παρουσιάστηκε παραπάνω, με μόνη διαφορά των αριθμό των στροφών ανά λεπτό.

Αρχικά, όταν το κάθε υπόστρωμα τοποθετήθηκε στο πλατό της συσκευής, έγινε κενό με την μηχανική αντλία, εναποτέθηκε με πιπέτα υλικό από το διάλυμα και με κλειστό το καπάκι το σύστημα τέθηκε σε λειτουργία με 400στροφές/min για 10s. Στη συνέχεια, στο υπόστρωμα πλατίνας- ΑΑΤΟ23(Pt3) πραγματοποιήθηκαν 3700στροφές/min για 40s, στο υπόστρωμα πλατίνας- ΑΑΤΟ24(Pt4) πραγματοποιήθηκαν 3500στροφές/min για 40s ενώ στο υπόστρωμα χαλαζία- ΑΑΤΟ25(q) πραγματοποιήθηκαν 3000στροφές/min για 40s. Με το πέρας της διαδικασίας αυτής, τα δείγματα ξηράθηκαν με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι, με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη. Η συσκευή μεθόδου spin- coating που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος ήταν της εταιρίας CHEMAT Technology.

Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετήθηκαν πάνω σε κεραμικό πλακίδιο και σε ηλεκτρικό φούρνο, όπου και πραγματοποιήθηκε η θερμική τους επεξεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και την ανάπτυξη των κεραμικών φάσεων του BaTiO<sub>3</sub>. Η θέρμανση έγινε με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min και στη συνέχεια ψύχθηκαν. Ο ηλεκτρικός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Thermolab. Τέλος, έγινε ο χαρακτηρισμός των υμενίων, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.  Για το δείγμα AAT023(Pt3) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD), του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) και μέτρηση του φάσματος φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X (XPS) (Εικόνα Π.1- Εικόνα Π.4).



 $2\theta$  (μοίρες) Εικόνα Π.1. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT023(Pt3).



Εικόνα Π.2. Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα ΑΑΤ023(Pt3).



φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα ΑΑΤ023(Pt3),στην περιοχή Ba3d.



εικονα Π.4. Φασμα φωτοηλεκτρονιακης φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα ΑΑΤ023(Pt3),στην περιοχή Ti2p

Για το δείγμα AAT024(Pt4) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD), μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) και μέτρηση του φάσματος φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X (XPS) (Εικόνα Π.5- Εικόνα Π.8).



Εικόνα Π.5. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤΟ24(Pt4) (δεξιά: η περιοχή 20°-80° σε μεγέθυνση).



Εικόνα Π.6. Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το



Εικόνα Π.7. Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα ΑΑΤΟ24(Pt4),στην περιοχή Ba3d.



Εικόνα Π.8. Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα ΑΑΤΟ24(Pt4),στην περιοχή Τi2p

 Για το δείγμα AAT025(q) έγινε χαρακτηρισμός με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων- X (XRD), του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) και μέτρηση του φάσματος φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X (XPS) (Εικόνα 5.44- Εικόνα 5.49).



Εικόνα Π.9. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤ025(q).



Εικόνα Π.11. Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα ΑΑΤ025(q), μαύρη περιοχή.



Εικόνα Π.13. Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα ΑΑΤ025(q),στην περιοχή Ba3d.



Εικόνα Π.10. Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα ΑΑΤ025(q).



Εικόνα Π.12. Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα ΑΑΤΟ25(q), άσπρη περιοχή.



Εικόνα Π.14. Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα ΑΑΤ025(q)στην περιοχή Ti2p

Από το διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) του δείγματος AAT023(Pt3) (3700στροφές/min) της Εικόνας Π.1, παρατηρούμε ότι εμφανίζεται μία κορυφή στις 40°. Η κορυφή αυτή οφείλεται στο υποστρώματα της πλατίνας (Pt).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα Π.5 (διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) του δείγματος AAT024(Pt4) (3500στροφές/min)) παρουσιάζονται κάποιες κορυφές ανάκλασης που μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη: α) του κυβικού τιτανικού βαρίου (BaTiO<sub>3</sub>) με πλεγματική σταθερά a= 3.86Å και β) οξειδίου του βαρίου (BaO). Η κορυφή που εμφανίζεται κοντά στις 40° οφείλεται στο υπόστρωμα της πλατίνας (Pt).

Στην Εικόνα Π.9 το διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) του δείγματος AAT025(q) (3000στροφές/min) εμφανίζει μία κορυφή κοντά στις 20° η οποία αποδίδεται στο πολυμερές PVP.

Στις Εικόνες Π.2, Π.6, Π.11 και Π.12 παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των επιφανειών από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM). Από τις Εικόνες Π.2 (δείγμα AAT023(Pt3) (3700στροφές/min)) και Π.6 (δείγμα AAT024(Pt4) (3500στροφές/min)) συμπεραίνουμε ότι τα υμένια που έχουν σχηματιστεί είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα αφού η επιφάνειά τους είναι επίπεδη και συνεχής.

Ωστόσο στην περίπτωση του δείγματος ΑΑΤ025(q) (3000στροφές/min) (Εικόνα Π.10) παρατηρήθηκαν δύο περιοχές στο υμένιο, μία μαύρη και μία άσπρη. Στη μαύρη περιοχή (Εικόνα Π.11) από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) βλέπουμε να εμφανίζεται ένα συνεχές υμένιο πάνω στο οποίο διακρίνονται χαρακιές. Η άσπρη περιοχή, η οποία αποτελεί και το μεγαλύτερο μέρος του υμενίου, φαίνεται να είναι ομοιογενής (Εικόνα Π.12).

П.3, П.7 П.13 παρουσιάζονται Στις Εικόνες και τα φάσματα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- X (XPS) των δειγμάτων AAT023(Pt3) (3700στροφές/min), AAT024(Pt4) (3500στροφές/min) AAT025(q) και (3000στροφές/min) αντίστοιχα, στην ενεργειακή περιοχή του τροχιακού 3d του βαρίου. Όπως παρατηρείται, έπειτα από ανάλυση με μικτές Γκαουσιανές- Λορεντζιανές συναρτήσεις, τα φάσματα αποτελούνται από δύο συνιστώσες.

- ΑΑΤ023(Pt3) (3700στροφές/min)
  Η κορυφή στα 780.9eV αποδίδεται στην ύπαρξη βαρίου υψηλού σπιν (5/2) των
  3d τροχιακών του, ενώ αντίστοιχα η κορυφή στα 796.3eV στην ύπαρξη βαρίου χαμηλού σπιν (3/2) των 3d τροχιακών του. Οι θέσεις των δύο κορυφών καθώς και ο διαχωρισμός του τροχιακού σπιν μεταξύ των δύο κορυφών που είναι 15.4eV, συμφωνούν βάσει βιβλιογραφίας με την ύπαρξη οξειδίου του βαρίου (BaO).
- ΑΑΤ024(Pt4) (3500στροφές/min)
   Οι παρατηρήσεις για τις κορυφές αυτού του δείγματος είναι ακριβώς ίδιες με το προηγούμενο.(κορυφή ύπαρξης βαρίου υψηλού σπιν: 782.4eV, κορυφή ύπαρξης βαρίου χαμηλού σπιν: 797.6eV, διαχωρισμός τροχιακού σπιν: 15.2eV)
- ΑΑΤ025(q) (3000στροφές/min)
   Ομοίως οι παρατηρήσεις των κορυφών είναι ίδιες με τα προηγούμενα.(κορυφή ύπαρξης βαρίου υψηλού σπιν: 782.0eV, κορυφή ύπαρξης βαρίου χαμηλού σπιν: 797.4eV, διαχωρισμός τροχιακού σπιν: 15.4eV)

Αντίστοιχα, τα φάσματα των Εικόνων Π.4, Π.8 και Π.14 είναι αυτά της ενεργειακής περιοχής του τροχιακού 2p του τιτανίου. Από την ανάλυση με μικτές Γκαουσιανές- Λορεντζιανές συναρτήσεις, τα φάσματα αποτελούνται από δύο συνιστώσες.

AAT023(Pt3) (3700στροφές/min)

Η κορυφή στα 460.4eV οφείλεται στην ύπαρξη τιτανίου υψηλού σπιν (3/2) των 2p τροχιακών του, ενώ αντίστοιχα η κορυφή στα 465.9eV στην ύπαρξη τιτανίου χαμηλού σπιν (1/2) των 2p τροχιακών του. Οι θέσεις των δύο κορυφών καθώς και ο διαχωρισμός του τροχιακού σπιν μεταξύ των δύο κορυφών που είναι 5.5eV, συμφωνούν βάσει βιβλιογραφίας με την ύπαρξη οξειδίου του τιτανίου (TiO2).

- ΑΑΤ024(Pt4) (3500στροφές/min)
   Οι παρατηρήσεις για τις κορυφές αυτού του δείγματος είναι ακριβώς ίδιες με το προηγούμενο.(κορυφή ύπαρξης τιτανίου υψηλού σπιν: 461.5eV, κορυφή ύπαρξης βαρίου χαμηλού σπιν: 468.0eV, διαχωρισμός τροχιακού σπιν: 6.5eV)
- ΑΑΤ025(q) (3000στροφές/min)
   Ομοίως οι παρατηρήσεις των κορυφών είναι ίδιες με τα προηγούμενα.(κορυφή ύπαρξης τιτανίου υψηλού σπιν: 460.9eV, κορυφή ύπαρξης τιτανίου χαμηλού σπιν: 466.4eV, διαχωρισμός τροχιακού σπιν: 5.5eV)

Γενικά, από τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποσότητα του τιτανίου στο διάλυμα ήταν ελάχιστη σε σχέση με αυτή του βαρίου. Ωστόσο, το γεγονός αυτό φαίνεται να είναι αναμενόμενο, αφού με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X (XPS) το δείγμα μελετάται επιφανειακά. Αυτό σημαίνει ότι πιθανόν σε όλα τα παραπάνω δείγματα υπήρχε αδιάλυτη ποσότητα βαρίου, επιφανειακά του υμενίου.

#### Π. Συνοπτικοί πίνακες δειγμάτων

 Σύνθεση λεπτών υμενίων με <u>Χρήση Αλκοξειδίων</u>, Εναπόθεση με τη <u>Μέθοδο</u> <u>Εμβάπτισης (dip- coating)</u> και Χαρακτηρισμός

ονομασία δείγματος	υπόστρωμα	διαδικασία	έψηση	χαρακτηρισμός
		<u>1 εμβάπτιση</u>	σε ηλεκτρικό	
		( <b>u</b> =	φούρνο με	
		10.85mm/min)	5°C/1min	
A A TOOP (C:1)		και	μέχρι τους	XRD
AA1008a(S11)	water nopritou	ξήρανση με	<u>700°C</u> όπου	
		ροή θερμού	και	
		αέρα από	παρέμειναν για	
		πιστολάκι	5min	
		<u>5 εμβαπτίσεις</u>	σε ηλεκτρικό	
		( <b>u</b> =	φούρνο με	
		10.85mm/min)	5°C/1min	
A A TOOO (Si2)	wafar marían	και	μέχρι τους	VPD
AA1009a(S12)	water nopritoo	ξήρανση με	<u>700°C</u> όπου	AKD
		ροή θερμού	και	
		αέρα από	παρέμειναν για	
		πιστολάκι	5min	
	wafer πυριτίου	<u>5 εμβαπτίσεις</u>	σε ηλεκτρικό	
		( <b>u</b> =	φούρνο με	
		10.85mm/min)	5°C/1min	
A A TOOOD(Si3)		και	μέχρι τους	VRD
AA10070(515)		ξήρανση με	<u>800°C</u> όπου	AND
		ροή θερμού	και	
		αέρα από	παρέμειναν για	
		πιστολάκι	5min	
		<u>5 εμβαπτίσεις</u>	σε ηλεκτρικό	
AAT010(Pt)		( <b>u</b> =	φούρνο με	
		10.85mm/min)	5°C/1min	
	πλατίνα	και	μέχρι τους	XRD
		ξήρανση με	<u>700°C</u> όπου	
		ροή θερμού	και	
		αέρα από	παρέμειναν για	
		πιστολάκι	5min	

#### Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη <u>προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού</u>, Εναπόθεση με τη <u>Μέθοδο Εμβάπτισης (dip- coating)</u> και Χαρακτηρισμός

ονομασία δείγματος	υπόστρωμα	διαδικασία	έψηση	χαρακτηρισμός
AAT012(Pt)	πλατίνα	5 εμβαπτίσεις ( u= 10.85mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD
AAT013(q1)	<b>χαλαζία</b> ς	<u>5 εμβαπτίσεις</u> ( u= 10.85mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με <b>5°C/1min</b> μέχρι τους <b>700°C</b> όπου και παρέμειναν για <b>5min</b>	XRD
AAT014(q2)	<b>χαλαζία</b> ς	1 εμβάπτιση ( u= 10.85mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD
AAT015(Si1)	wafer πυριτίου	<u>5 εμβαπτίσεις</u> ( u= 10.85mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με <b>5°C/1min</b> μέχρι τους <b>700°C</b> όπου και παρέμειναν για <b>5min</b>	XRD
AAT016(Si2)	wafer πυριτίου	<u>1 εμβάπτιση</u> ( u= 10.85mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με <b>5°C/1min</b> μέχρι τους <b>700°C</b> όπου και παρέμειναν για <b>5min</b>	XRD

 Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη <u>προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού</u>, Εναπόθεση με τη <u>Μέθοδο χύτευσης Σταγόνας (drop- casting)</u> και Χαρακτηρισμός

ονομασία δείγματος	υπόστρωμα	διαδικασία	έψηση	χαρακτηρισμός
AAT017(q1)	χαλαζίας	<u>1 εμβάπτιση</u> ( u= 21.71mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι και εναπόθεση <u>σταγόνων</u>	σε ηλεκτρικό φούρνο με <b>0.5°C/1min</b> μέχρι τους <b>700°C</b> όπου και παρέμειναν για <b>5min</b>	XRD, SEM, UV, IR
AAT018(q2)	χαλαζίας	<u>1 εμβάπτιση</u> ( u= 21.71mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD, SEM, UV
AAT019(Si)	wafer πυριτίου	<u>1 εμβάπτιση</u> ( u= 21.71mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι και εναπόθεση <u>σταγόνων</u>	σε ηλεκτρικό φούρνο με <b>0.5°C/1min</b> μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD, SEM
AAT020(Pt)	πλατίνα	<u>1 εμβάπτιση</u> ( u= 21.71mm/min) και ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι και εναπόθεση <u>σταγόνων</u>	σε ηλεκτρικό φούρνο με <b>0.5°C/1min</b> μέχρι τους <b>700°C</b> όπου και παρέμειναν για <b>5min</b>	XRD, SEM

#### Σύνθεση λεπτών υμενίων με τη <u>προσθήκη Πολυμερούς Βελτιωτικού</u>, Εναπόθεση με τη <u>Μέθοδο Περιστροφής (spin- coating)</u> και Χαρακτηρισμός

ονομασία δείγματος	υπόστρωμα	διαδικασία	έψηση	χαρακτηρισμός
AAT021(Pt1)	πλατίνα	400στροφές/min για 10s και έπειτα <u>2200</u> στροφές/ min για 40s, ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD, AFM, IR, XPS
AAT022(Pt2)	πλατίνα	400στροφές/min για 10s και έπειτα <u>3000</u> στροφές/ min για 40s, ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD, AFM, βρόχος υστέρησης
AAT023(Pt3)	πλατίνα	400στροφές/min για 10s και έπειτα <u>3700</u> στροφές/ min για 40s, ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD, AFM, XPS
AAT024(Pt4)	πλατίνα	400στροφές/min για 10s και έπειτα <u>3500</u> στροφές/ min για 40s, ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD, AFM, XPS
AAT025(q)	χαλαζίας	400στροφές/min για 10s και έπειτα <u>3000</u> στροφές/ min για 40s, ξήρανση με ροή θερμού αέρα από πιστολάκι	σε ηλεκτρικό φούρνο με 0.5°C/1min μέχρι τους 700°C όπου και παρέμειναν για 5min	XRD, AFM, XPS

### III. Μοριακά βάρη αντιδραστηρίων

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	MOPIAKO BAPOΣ [gr•mol-1]
οξικό βάριο (Ba acetate) [Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	255.42
οξικό οξύ (acetic acid) [CH <sub>3</sub> COOH]	60.05
απιονισμένο νερό (deionized water) [H <sub>2</sub> O]	18.01
πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP polyvinylpyrrolidone) [C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO] <sub>n</sub>	10000
οξείδιο του τιτανίου (Ti ethoxide) [Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )4]	228.11
οξείδιο του τιτανίου (Ti butoxide) [Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	340.32
ακετυλική ακετόνη (acetyl acetone) [C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	100.12

# EYPETHPIO

#### Ι. Εικόνες

Εικόνα 4.1.	Περιθλασίμετρο ακτίνων- X (XRD) Πανεπιστημίου Ιω αννίνων60
Εικόνα 4.2.	Λυχνία και ανιχνευτής του περιθλασίμετρου ακτίνων- Χ61
Εικόνα 5.1.	Διαλύματα sol της σύνθεσης λεπτών υμενίων με χρήση αλκοξειδίων77
Εικόνα 5.2.	Σύστημα μεθόδου εμβάπτισης (dip- coating)78
Εικόνα 5.3.	<ul><li>(α) Τρόπος τοποθέτησης δείγματος σε χωνευτήρι πορσελάνης. (β)</li><li>Ηλεκτρικός φούρνος</li></ul>
Εικόνα 5.4.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT008a(Si1)79
Εικόνα 5.5.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT009a(Si2)79
Εικόνα 5.6.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT009b(Si3)79
Εικόνα 5.7.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤ0010(Pt)79
Εικόνα 5.8.	Διαλύματα sol της σύνθεσης λεπτών υμενίων με τη προσθήκη πολυμερούς βελτιωτικού
Εικόνα 5.9.	Το δείγμα ΑΑΤ012(Pt) πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία83
Εικόνα 5.10.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT012(Pt) (δεξιά: η περιοχή 20°- 60° σε μεγέθυνση)83
Εικόνα 5.11.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT013(q1)84
Εικόνα 5.12.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT014(q2)84
Εικόνα 5.13.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT015(Si1).84
Εικόνα 5.14.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT016(Si2).84
Εικόνα 5.15.	Δείγματα μετά τη θερμική επεξεργασία86
Εικόνα 5.16.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT017(q1)87
Εικόνα 5.17.	Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για το δείγμα AAT017(q1)
Εικόνα 5.18.	Φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV- Vis) για το δείγμα ΑΑΤ017(q1)87
Εικόνα 5.19.	Φάσμα υπερύθρου (IR) για το δείγμα AAT017(q1)87
Εικόνα 5.20.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- Χ (XRD) για το δείγμα ΑΑΤ018(q2)89
Εικόνα 5.21.	Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για το δείγμα AAT018(q2)

Εικόνα 5.22.	Φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες- ορατό (UV- Vis) για το δείγμα ΑΑΤ018(q2)
Εικόνα 5.23.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT019(Si)90
Εικόνα 5.24.	Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για το δείγμα AAT019(Si)90
Εικόνα 5.25.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT020(Pt) (δεξιά: η περιοχή $20^{\circ}$ - $60^{\circ}$ σε μεγέθυνση)91
Εικόνα 5.26.	Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για το δείγμα AAT020(Pt)91
Εικόνα 5.27.	Συσκευή μεθόδου περιστροφής (spin- coating)92
Εικόνα 5.28.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT021(Pt1) (κάτω: η περιοχή 20°- 80° σε μεγέθυνση)93
Εικόνα 5.29.	Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα ΑΑΤ021(Pt1)94
Εικόνα 5.30.	Φάσμα υπερύθρου (IR) για το δείγμα ΑΑΤ021(Pt1)94
Εικόνα 5.31.	Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα AAT021(Pt1), στην περιοχή Ba3d95
Εικόνα 5.32.	Φάσμα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ (XPS) για το δείγμα AAT021(Pt1), στην περιοχή Ti2p95
Εικόνα 5.33.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) για το δείγμα AAT022(Pt2) (κάτω: η περιοχή 20°- 80° σε μεγέθυνση)96
Εικόνα 5.34.	Βρόχος υστέρησης για το δείγμα ΑΑΤ022(Pt2)97
Εικόνα 5.35.	Απεικόνιση επιφάνειας από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για το δείγμα AAT022(Pt2)

#### **Π.** Πίνακες

Πίνακας 1.1.	Είδη πυκνωτών5
Πίνακας 1.2.	Ατομικές πολωσιμότητες8
Πίνακας 1.3.	Οι εξισώσεις Maxwell στο κενό και στην ύλη και οι σχέσεις μεταξύ των ηλεκτρικών και μαγνητικών μεγεθών11
Πίνακας 1.4.	Διηλεκτρικές σταθερές υλικών σε θερμοκρασία 20°C και πίεση 1 atm13
Πίνακας 2.1.	Αποτελέσματα εισόδου και εξόδου σε συσκευή υλικού22
Πίνακας 2.2.	Κρυσταλλογραφική κατηγοριοποίηση σύμφωνα με το κέντρο συμμετρίας ενός κρυστάλλου και την πόλωση23
Πίνακας 2.3.	Θερμοκρασία Curie για διάφορα σιδηροηλεκτρικά υλικά27
Πίνακας 2.4.	Σύγκριση ιδιοτήτων μαλακών και σκληρών σιδηροηλεκτρικών υλικών με απλό πιεζοηλεκτρικό
Πίνακας 5.1.	Αναλογίες αντιδραστηρίων και διαλυτών
Πίνακας 5.2.	Αναλογίες αντιδραστηρίων, διαλυτών και πολυμερούς βελτιωτικού81

## ΙΙΙ. Σχήματα

Σχήμα 1.1.	(α) Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρικού διπόλου από δύο ηλεκτρικά φορτία (μεγέθους q) τα οποία βρίσκονται σε απόσταση d, φαίνεται επίσης το διάνυσμα της πόλωσης p. (β) Ηλεκτρικό πεδίο και η επίδραση των δυνάμεων (ροπής) στο ηλεκτρικό δίπολο. (γ) Τελική ευθυγράμμιση του διπόλου με το πεδίο
Σχήμα 1.2.	Συσσώρευση φορτίου σε ένα διηλεκτρικό πυκνωτή13
Σχήμα 1.3.	Σχηματική προέλευση της ηλεκτρικής πόλωσης16
Σχήμα 1.4.	Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς με τη συχνότητα εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου
Σχήμα 2.1.	Το σκιαγραφημένο πλαίσιο ορίζει την ύπαρξη των έξυπνων υλικών21
Σχήμα 2.2.	Ταξινόμηση κρυστάλλων σύμφωνα με την κεντροσυμμετρικότητα και την πολικότητα της δομής23
Σχήμα 2.3.	Εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα που δεν έχει κέντρο συμμετρίας25
Σχήμα 2.4.	Το πυροηλεκτρικό φαινόμενο σε ατομική κλίμα κα26
Σχήμα 2.5.	Μερικές πιθανές ιδιοδονήσεις του πλέγματος σε ένα περοβσκιτικό κρύσταλλο
Σχήμα 2.6.	Ιδέα του τοπικού πεδίου
Σχήμα 2.7.	Ενεργειακή εξήγηση της προέλευσης της αυθόρμητης πόλωσης31
Σχήμα 2.8.	Βρόγχοι Ρ- Ε για μερικές απλές γραμμικές διατάξεις33
Σχήμα 2.9.	Παράμετροι βρόχου υστέρησης Ρ- Ε για σιδηροηλεκτρικό υλικό34
Σχήμα 2.10.	Σχηματική απεικόνιση ενός βρόχου S- E που εμφανίζει ένα βρόχο πεταλούδας. Η σχηματική αυτή απεικόνιση προέρχεται από τον τετραγωνισμό των δεδομένων της πόλωσης από το Σχήμα 2.9. (Η τάση είναι συχνά, αλλά όχι πάντα, ανάλογη με το τετράγωνο της πόλωσης.)35
Σχήμα 2.11.	Βρόχοι υστέρησης μαλακών και σκληρών σιδηροηλεκτρικών υλικών36
Σχήμα 2.12.	Σχηματική απεικόνιση ενός κυκλώματος Sawyer Tower για τις μετρήσεις του βρόγχου P- E
Σχήμα 2.13.	Συσκευή μέτρησης βρόχου P- E, RT66B της εταιρίας Radiant technologies
Σχήμα 2.14.	Μοναδιαία κυψελίδα ιδανικής κυβικής κρυσταλλικής δομής40
Σχήμα 2.15.	Κρυσταλλική δομή του BaTiO341
Σχήμα 2.16.	Ιοντικές μετατοπίσεις στο BaTiO341

Σχήμα 2.17.	Διάφορες μεταβάσεις φάσης στο $BaTiO_3$ 42
Σχήμα 3.1.	Πορεία sol- gel
Σχήμα 3.2.	Χημικές αντιδράσεις sol- gel πορείας
Σχήμα 3.3.	Σύνθεση «οργανολειτουργικής» σίλικας με την μέθοδο sol- gel50
Σχήμα 3.4.	Στάδια της μεθόδου εμβάπτισης (dip- coating). (a) εμβάπτιση στο διάλυμα, (β) σχηματισμός επίστρωσης gel με κατακόρυφη απομάκρυνση του υποστρώματος και εξάτμιση του διαλύτη52
Σχήμα 3.5.	Σχηματισμός χημικών δεσμών μεταξύ (α) των σωματιδίων των κεραμικών επιστρώσεων και (β) του υποστρώματος με το υμένιο μετά από την άσκηση θερμότητας
Σχήμα 3.6.	Μέθοδος εμβάπτισης (dip- coating)53
Σχήμα 3.7.	Μέθοδος χύτευσης σταγόνας (drop- casting)54
Σχήμα 3.8.	Μέθοδος περιστροφής (spin- coating)56
Σχήμα 4.1.	Περίθλαση ακτίνων- Χ από ατομικά επίπεδα
Σχήμα 4.2.	Σχηματικό διάγραμμα συστήματος φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- Χ62
Σχήμα 4.3.	Σχηματική απεικόνιση του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για τη μέθοδο αναπήδησης ακτίνας64
Σχήμα 4.4.	Σχηματικό διάγραμμα της δύναμης ως συνάρτηση της απόστασης ανιχνευτή-δείγματος65
Σχήμα 4.5.	Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης66
Σχήμα 4.6.	Σχηματική αναπαράσταση των κυριότερων δονήσεων, όπου (α) αντισυμμετρική, (β) συμμετρική, (γ) σείση, (δ) συστροφή, (ε) αιώρηση69
Σχήμα 4.7.	Σχηματικό διάγραμμα υπερύθρου φασματοφωτομέτρου (IR)70
Σχήμα 4.8.	Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης72