



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Ηλεκτρονικές Διατάξεις Μνήμης βασισμένες σε Σύνθετα Υλικά Πολυμερών και
Φορέων Προτονίων**

ΠΑΣΧΑΛΗΣ Σ. ΓΚΟΥΠΙΔΕΝΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Ηλεκτρονικές Διατάξεις Μνήμης βασισμένες σε Σύνθετα Υλικά Πολυμερών και
Φορέων Πρωτονίων**

ΠΑΣΧΑΛΗΣ Σ. ΓΚΟΥΠΙΔΕΝΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2.

Ημερομηνία αίτησης του κ. Πασχάλη Γκουπιδένη: 02 - 10 - 2007

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 09 – 10 - 2007

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

1. Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων

Μέλη

2. Pascal Normand, Ερευνητής Α΄, Ινστιτούτο ΝΝ, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
3. Ιωάννης Παναγιωτόπουλος, Καθηγητής, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 09 – 10 - 2007

‘Ηλεκτρονικές Διατάξεις Μνήμης βασισμένες σε Σύνθετα Υλικά Πολυμερών και Φορέων Πρωτονίων’

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 17 – 12 – 2014

1. Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων
2. Pascal Normand, Ερευνητής Α΄, Ινστιτούτο ΝΝ, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
3. Ιωάννης Παναγιωτόπουλος, Καθηγητής, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων
4. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων
5. Θεόδωρος Ματίκας, Καθηγητής, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων
6. Παναγιώτης Αργεΐτης, Ερευνητής Α΄, Ινστιτούτο ΝΝ, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
7. Ευάγγελος Χατζηγεωργίου, Επίκουρος Καθηγητής, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 19 - 12 - 2014

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

**Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής**

Ξανθή Τουτουνζόγλου

Αφιερωμένο
στους γονείς μου, στα αδέρφια μου και στην Κατερίνα

© Copyright 2014

Πασχάλης Σ. Γκουπιδένης

Με επιφύλαξη για κάθε νόμιμο δικαίωμα

Περιεχόμενα

Περίληψη	viii
Abstract	ix
Ευχαριστίες	x
Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 1. Τεχνολογία ημιαγωγικής/οργανικής μνήμης – εφαρμογές ιοντικής αγωγιμότητας	12
1.1 Εισαγωγή: Τεχνολογία ημιαγωγικής μνήμης	13
1.2 Οργανικές διατάξεις μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων	16
1.2.1 Διατάξεις διόδων ή αντιστάσεων δυο ηλεκτροδίων	18
1.2.2 Διατάξεις τρανζίστορ τριών ηλεκτροδίων	23
1.2.2.1 Σιδηροηλεκτρικές μνήμες	23
1.2.2.2 Μνήμες νανοδομημάτων	24
1.3 Εφαρμογές ιοντικών/ηλεκτροχημικών φαινομένων. Ηλεκτρονικές διατάξεις-βιολογικό ανάλογο	26
1.3.1 Τεχνολογία πληροφορικής – επεξεργασίας της πληροφορίας	26
1.3.1.1 Διατάξεις κυκλωμάτων λογικής	26
1.3.1.2 Διατάξεις κυκλωμάτων μνήμης	28

1.3.1.3 Άλλες εφαρμογές	30
1.3.2 Τεχνολογία κελιών υδρογόνου	30
1.3.3 Βιοφυσική και Νευροεπιστήμη	33
1.4 Προτεινόμενη μνήμη πρωτονίων	34
1.5 Εστιάζοντας στο στρώμα του ηλεκτρολύτη πρωτονίων PCL	36
Αναφορές Κεφαλαίου 1	38
Κεφάλαιο 2. Ηλεκτρολύτες - διεπιφανειακά φαινόμενα και φαινόμενα μεταφοράς	43
2.1 Ηλεκτρολύτες / διεπιφανειακά φαινόμενα	44
2.1.1 Μοντέλα της διεπιφανειακής χωρητικότητας	45
2.2 Υπολογισμοί ολικής ενέργειας χημικών ενώσεων από πρώτες αρχές	50
2.2.1 Πρακτικά θέματα των υπολογισμών	51
2.2.2 Αντιδράσεις μεταξύ οξέων / βάσεων	52
2.3 Φαινόμενα μεταφοράς σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες	56
2.3.1 Μηχανισμοί ιοντικής αγωγιμότητας	57
2.3.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη (θεωρία ελεύθερου όγκου)	59
2.4 Φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς στον ηλεκτρολύτη POM/PMMA	61
2.5 Συμπεράσματα	63
Αναφορές Κεφαλαίου 2	65
Κεφάλαιο 3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού / κατασκευή διατάξεων	67

3.1	Μέθοδοι ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διατάξεων	68
3.1.1	Μετρήσεις υστέρησης Χωρητικότητας-Τάσης	70
3.1.2	Τεχνική ITIC (Isothermal Transient Ionic Current)	71
3.1.3	Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων	73
3.1.4	Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των συχνοτήτων	81
3.1.5	Απλοϊκά μοντέλα μελέτης ιοντικών φαινομένων μεταφοράς	83
3.1.6	Μέθοδος θερμικά διεγερόμενων ιοντικών ρευμάτων (Thermally stimulated Ionic Currents ή TSIC)	90
3.2	Μέθοδοι φασματοσκοπίας	91
3.2.1	Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατούς ακτινοβολίας (UltraViolet-VISible absorption spectroscopy)	92
3.2.2	Φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR absorption spectroscopy)	94
3.3	Μέθοδοι δομικού χαρακτηρισμού	94
3.3.1	Προφιλόμετρο ακίδας επαφής	94
3.4	Διαδικασία Κατασκευής διατάξεων	95
3.4.1	Διατάξεις τύπου MEM (Metal/Electrolyte/Metal)	96
3.4.2	Διατάξεις τύπου MEOS (Metal/Electrolyte/Oxide/Semiconductor) και MEOM (Metal/Electrolyte/Oxide/Metal)	97
3.5	Συμπεράσματα	103
	Αναφορές Κεφαλαίου 3	105
	Κεφάλαιο 4. Βασική μελέτη του ηλεκτρολύτη POM/PMMA	107
4.1	Οι πρώτες ενδείξεις ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη POM/PMMA	108
4.1.1	Φαινόμενο υστέρησης σε ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές MEOS	108

4.1.2	Απόκριση μεταβατικού ρεύματος I-t	114
4.1.3	Εμπλουτισμός της πολυμερικής μήτρας με διαφορετικά μόρια. Είδος ευκίνητου ιόντος	110
4.1.4	Ευαισθησία των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών κατά την έκθεσή τους σε περιβάλλον υγρασίας	112
4.1.5	Θερμική κατεργασία των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών	114
4.1.6	Πτητικά φαινόμενα σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες MEOS	116
4.2	Χαρακτηριστικές Χωρητικότητας – Τάσης πυκνωτών τύπου MEOS	117
4.3	Επίδραση του πάχους του λεπτού οξειδίου	118
4.4	Μοντέλα της απόκρισης I-t	121
4.5	Διηλεκτρική φασματοσκοπία. Χώρος των συχνοτήτων και χώρος των χρόνων	123
4.5.1	Μετάβαση από το χώρο των χρόνων στο χώρο των συχνοτήτων	124
4.5.1.1	Γραμμικότητα του συστήματος	127
4.5.1.2	Αναλυτικές λύσεις μετασχηματισμού Fourier	128
4.5.1.3	Διακριτός μετασχηματισμός Fourier	130
4.5.1.4	Σύγκριση μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας	131
4.5.2	Μετάβαση από το χρόνο των συχνοτήτων στο χώρο των χρόνων	132
4.5.3	Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας οργανικών ηλεκτρολυτών. Παράμετροι μέτρησης / αποκλίσεις	134
4.5.4	Φαινόμενα πεπερασμένου χρόνου πόλωσης t_{pol}	144
4.6	Επίδραση της θερμοκρασίας	146
4.6.1	Θερμοκρασία και διηλεκτρική φασματοσκοπία	147
4.6.2	Θερμοκρασία και υστέρηση της χαρακτηριστικής C-V	155
4.7	Μετρήσεις θερμικά διεγερόμενων ρευμάτων αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents)	157

4.7.1	Συσχέτιση της υστέρησης των χαρακτηριστικών Χωρητικότητας – Τάσης και της μέτρησης TSDC	159
4.8	Μετρήσεις χαρακτηριστικών Ρεύματος – Τάσης I-V και ανάλυση	160
4.9	Συμπεράσματα	163
	Αναφορές Κεφαλαίου 4	165
	Κεφάλαιο 5. Μελέτη μεταβολής φυσικοχημικών παραμέτρων του ηλεκτρολύτη POM/PMMA	168
5.1	Μελέτη επίδρασης του πάχους του ηλεκτρολύτη POM/PMMA	169
5.1.1	Μελέτη ακραίων περιπτώσεων πάχους του ηλεκτρολύτη	169
5.1.1.1	Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων για μεγάλα πάχη ηλεκτρολύτη	170
5.1.1.2	Θερμοκρασία και διηλεκτρική φασματοσκοπία σε παχιά υμένα ηλεκτρολύτη	173
5.1.1.3	Προσαρμογή εμπέδησης ισοδύναμων κυκλωμάτων σε παχιά υμένα ηλεκτρολύτη	177
5.1.1.4	Σύγκριση ηλεκτρικών ιδιοτήτων ηλεκτρολυτών για ακραίες περιπτώσεις πάχους	183
5.1.2	Μελέτη του ηλεκτρολύτη με πάχος στη νανοκλίμακα	185
5.1.2.1	Μεταβολή του πάχους του ηλεκτρολύτη	185
5.1.2.2	Χαρακτηριστικές χωρητικότητας-τάσης C-V	187
5.1.2.3	Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων	193
5.1.2.4	Διηλεκτρική φασματοσκόπια στο χώρο των συχνοτήτων	196
5.1.2.5	Εικόνα της κατανομής φορτίου του ηλεκτρολύτη POM/PMMA	204
5.1.2.6	Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων και προσδιορισμός ενεργειών ενεργοποίησης	206
5.1.3	Πάχος του ηλεκτρολύτη – Συμπεράσματα	209

5.2	Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης των μορίων POM μέσα στη μήτρα του PMMA	212
5.2.1	Μεταβολή της συγκέντρωσης των μορίων POM μέσα στην πολυμερική μήτρα	212
5.2.2	Αντιδράσεις των μορίων POM με την πολυμερική μήτρα PMMA - φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός FTIR	216
5.2.3	Χαρακτηριστικές Χωρητικότητας - Τάσης C-V	217
5.2.4	Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων	218
5.2.5	Διηλεκτρική φασματοσκόπια στο χώρο των συχνοτήτων	220
5.2.6	Φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη POM/PMMA για διαφορετικές αναλογίες βάρους POM/PMMA	223
5.2.7	Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων και προσδιορισμός ενεργειών ενεργοποίησης	225
5.2.8	Συγκέντρωση μορίων POM – Συμπεράσματα	228
5.3	Μελέτη επίδρασης της υγρασίας στα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη	230
5.3.1	Έκθεση του ηλεκτρολύτη σε ελεγχόμενο περιβάλλον υγρασίας – υστέρηση χαρακτηριστικών C-V	230
5.3.2	Επίδραση της υγρασίας σε πυκνωτές MEOS με διαφορετική συγκέντρωση μορίων POM μέσα στην πολυμερική μήτρα του PMMA	234
5.3.3	Προστασία του πυκνωτή MEOS από την υγρασία του περιβάλλοντος	237
5.3.4	Έκθεση του ηλεκτρολύτη σε ελεγχόμενο περιβάλλον υγρασίας – διηλεκτρική φασματοσκοπία και προσδιορισμός της ενεργείας ενεργοποίησης	241
5.3.5	Επίδραση υγρασίας – Συμπεράσματα	245
	Αναφορές Κεφαλαίου 5	246
	Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα	249

Περίληψη

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται τη μελέτη ηλεκτροχημικών φαινομένων σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας υπονήφια για οργανικές μνήμες μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων. Η αρχή λειτουργίας αυτής της οργανικής μνήμης στηρίζεται σε φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς και παγίδευσης κατάλληλων σύνθετων πολυμερικών στρωμάτων. Η διατριβή αυτή δεν εστιάζεται αποκλειστικά στην δημιουργία μιας οργανικής μνήμης, αλλά αποβλέπει γενικότερα στην εκτενή μελέτη των διεπιφανειακών φαινομένων και φαινομένων ιοντικής μεταφοράς που παρουσιάζουν οι τα στρώματα αυτά.

Τα σύνθετα αυτά στρώματα δημιουργούνται με τη διασπορά μορίων 12-βολφραμοφωσφορικού οξέος (*POM*) μέσα σε πολυμερική μήτρα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (*PMMA*). Οι φορείς αγωγιμότητας των σύνθετων αυτών στρωμάτων είναι τα πρωτόνια. Κατά τη διάρκεια της διατριβής κατασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές, οι οποίοι μελετήθηκαν με διάφορες μεθόδους ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, όπως για παράδειγμα μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και σε αυτό των συχνοτήτων. Από τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μελετήθηκαν σε βάθος τόσο τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη, όσο και τα φαινόμενα της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, μελετήθηκαν τα φαινόμενα υστέρησης που παρουσιάζουν οι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές, λόγω της μακροσκοπικής κίνησης των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Τα φαινόμενα αυτά αποτελούν μια ένδειξη των φαινομένων μνήμης που παρουσιάζουν οι εν λόγω διατάξεις πυκνωτών. Χρησιμοποιώντας τις μεθόδους ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, μελετήθηκε εκτενώς η επίδραση της μεταβολής των φυσικοχημικών παραμέτρων του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* (πάχος του ηλεκτρολύτη στην μικρο και νανοκλίμακα, συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στην μήτρα του *PMMA*, επίδραση της υγρασίας του περιβάλλοντος), στα διεπιφανειακά φαινόμενα και φαινόμενα μεταφοράς αυτού. Τέλος οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών υμενίων μελετήθηκαν με μετρήσεις φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού και υπερύθρου. Τα αποτελέσματα της διατριβής συμβάλλουν ουσιαστικά στην κατανόηση φαινομένων ιοντικής μεταφοράς και διεπιφανειακών φαινομένων για ποικιλία άμορφων ηλεκτρολυτών, του τύπου του ηλεκτρολύτη που μελετάται στην παρούσα διατριβή.

Abstract

The present dissertation concentrates on the study of new electrochemical processes of suitable complex polymer films. The main aim of this work is the evaluation of the appropriateness of these processes in order to fabricate an organic non-volatile memory. The basic concept of this non-volatile memory is based on ionic transport and ionic trapping phenomena of complex polymeric films. It should be noticed that the present thesis is not restricted to the fabrication of an organic non-volatile memory, but it is rather concentrates on the investigation of the ionic transport and interfacial phenomena of these complex polymeric films.

These complex polymeric films consist of poly(methyl methacrylate) matrix (*PMMA*) with embedded molecules of 12-tungstophosphoric acid (*POM*). The conduction carriers of these complex polymeric films are in the form of protons. Various electrolytic capacitor devices were fabricated during the thesis research and were studied using several electrical characterization methods such as time and frequency domain dielectric spectroscopy. An in-depth investigation of ionic transport mechanisms and interfacial phenomena was conducted using dielectric spectroscopy measurements in both domains. Additionally, hysteresis phenomena were observed in electrolytic capacitors, as a result of macroscopic ionic transport within the electrolyte film. The observed hysteresis is indicative of the memory phenomena in these electrolytic capacitors. Ionic transport mechanisms and interfacial phenomena were also studied as a function of various physicochemical parameters (i.e., electrolyte film thickness in a micro- and nanoscale, concentration of *POM* molecules within the *PMMA* matrix, moisture effect), by using the aforementioned electrical characterization methods. Finally, the physicochemical properties of the electrolytic films were studied using spectroscopic methods such as ultraviolet–visible and infrared. The results of this work, shed ample light to ionic transport and interfacial phenomena observed in a wide range of amorphous electrolytes.

Ευχαριστίες

Το τμήμα των ευχαριστιών απαιτήσε τον περισσότερο χρόνο συγγραφής (ο χρόνος όπως είναι φυσικό κατά τη διάρκεια συγγραφής, μετρούνταν σε σελίδες/μέρα) σε σύγκριση με κάθε άλλο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής. Οι άνθρωποι τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου είναι αρκετοί.

Μετά από ώριμη σκέψη κατέληξα στο συμπέρασμα ότι οι άνθρωποι αυτοί χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν όλοι εκείνοι οι οποίοι κατά τη διάρκεια της διατριβής, μου προσέφεραν τις επιστημονικές τους γνώσεις επιβλέποντας και διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό την εξέλιξη της διατριβής μου. Η δεύτερη και εξίσου σημαντική κατηγορία, αποτελείται από ανθρώπους που δεν σχετίζονται άμεσα με το ακαδημαϊκό/επιστημονικό περιβάλλον. Η υποστήριξη των ανθρώπων αυτών, η οποία σε ορισμένες στιγμές έφτασε και τα όρια της ανοχής, διαδραμάτισε έμμεσο, ωστόσο όμως καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της διατριβής μου. Τέλος, από όλους αυτούς τους ανθρώπους, ορισμένοι κατάφεραν να επικαλύψουν τις δυο αυτές αυστηρά διαχωρισμένες κατηγορίες ανθρώπων που περιέγραψα παραπάνω, μεταφέροντας έτσι την επιστημονική συνεργασία σε φιλικό επίπεδο κάτι που διευκόλυνε αρκετές φορές την εκπόνηση της διατριβής μου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου, κ. P. Normand Ερευνητή Α΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΄Δ΄, τους Καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Κ. Μπέλτσιο (Πρόεδρος της επιτροπής) και Ι. Παναγιωτόπουλο. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο επιβλέποντα της διατριβής P. Normand για τη συνεχή και ουσιαστική καθοδήγηση, καθώς επίσης και για την ομολογουμένως μεγάλη υπομονή του. Από τις ευχαριστίες δεν μπορούν να λείψουν και οι Λ. Καπετανάκης (Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Ηλεκτρονικής του Τ.Ε.Ι. Χανίων) καθώς επίσης και Δρ. Α. Δούβας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΄Δ΄, η δουλειά και καθοδήγηση των οποίων υπήρξε καθοριστικής σημασίας για την εκπόνηση στις διατριβής μου. Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω επίσης στην ομάδα έρευνας διηλεκτρικών της σχολής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. του Ε.Μ.Π. και ιδιαίτερα στον Καθηγητή κ. Π. Πίσση, στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Απ. Κυρίτση και στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Χ. Πανδή για την πολύτιμή τους βοήθεια σε θέματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος του Τ.Ε.Ι. Χανίων, Β. Σάλτα για την πολύτιμη βοήθειά του σε θέματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Π. Δημητράκη του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΄Δ΄ για την πολύτιμη και καθοριστικής σημασίας για εμένα βοήθειά του τόσο σε επιστημονικά όσο και σε ανθρώπινα θέματα. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Π. Αργεΐτη, Ερευνητή Α΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΄Δ΄, τόσο για το ενδιαφέρον του για το θέμα της διατριβής όσο και τη βοήθειά του κατά τα αρχικά στάδια εκπόνησης της. Θέλω να ευχαριστήσω τον Β. Ιωάννου Σουγλερίδη, Ερευνητή Β΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.

΄Δ΄, για τις φιλικές συμβουλές του τόσο σε επί της ουσίας επιστημονικά θέματα όσο και σε θέματα επιστημονικής δεοντολογίας. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλο το τεχνικό προσωπικό του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΄Δ΄ και ιδιαίτερα στους Ε. Μπολομύτη, Μ. Σεργή και Χ. Γεωργίου για την άψογη συνεργασία τους όλα αυτά τα χρόνια. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΄Δ΄, για την ευκαιρία που μου έδωσε προκειμένου να ασχοληθώ με την έρευνα χορηγώντας μου τετραετή υποτροφία.

Στην παράγραφο αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους (και όχι μόνο) που με στήριξαν και ανήκουν ως επί τω πλείστον στη δεύτερη κατηγορία ανθρώπων που περιέγραψα παραπάνω. Θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Στέργιο, Ερμιόνη και στην αδερφή μου Λήδα για την ουσιαστική τους στήριξη όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αδερφό μου Κώστα, ο οποίος αν και οικονομολόγος θα μπορούσε πολύ άνετα να ασχοληθεί (εκτός των άλλων) και με τις θετικές επιστήμες. Επίσης θα ήθελα να αναφερθώ στην Κατερίνα η οποία δεν έπαψε στιγμή να με στηρίζει και να πιστεύει σε μένα. Δεν μπορεί βέβαια να λείψει από τις ευχαριστίες, ο φίλος και αφεντικό μου, Σπύρος Αλαμάνογλου, κυρίως για τις ατελείωτες διαφωνίες που είχαμε κατά καιρούς. Δεν μπορώ να μην αναφερθώ στη φίλη μου, Βίκυ Τζώρα, και τις ατελείωτες συζητήσεις για θέματα εξαιρετικά μεγάλου εύρους (από θέματα μαγειρικής μέχρι υπαρξιακά θέματα). Θα πρέπει να αναφερθώ και να ευχαριστήσω το φίλο μου Δημήτρη Μαέστρο, το ραδιοφωνικό μας σταθμό TransmissionRadio και τους λίγους αλλά πιστούς (σχεδόν φανατικούς) ακροατές και αναγνώστες μας. Θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον παιδικό μου φίλο Σίλα, ο οποίος αν και συνομήλικος μου, υπήρξε ο μεγάλος μου αδερφός όλα αυτά τα χρόνια. Δεν θα ξεχάσω το φίλο, πρώην καλλιτέχνη και νυν επιστήμονα, Δημήτρη, για την πολύτιμη στήριξη του στο κομβικότερο ίσως σημείο του διδακτορικού μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους πρώτα από όλα και μετά συνάδελφους Παναγιώτη Μπρούτα και Πέτρο Οικονόμου για τη συνεχή στήριξη, κατανόηση και τις στιγμές γέλιου που προσέφεραν στο γραφείο και το εργαστήριο σε πολύ δύσκολες εποχές, καθώς επίσης και τη φίλη και συνάδελφο Αντωνία Μαλαίνου. Τέλος θα ήθελα να κάνω ειδική αναφορά στον ΄Κώστα΄ της Πλατείας Βαρνάβα για τα ωραία βράδια Παρασκευής που μας προσέφερε, ενώ δεν θα ήθελα να τον ευχαριστήσω καθόλου για τα επόμενα πρωινά του Σαββάτου.

Αθήνα, 2014

Γκουπιδένης Πασχάλης

Λόγω της μεγάλης ανακαλύψεως των αγώγιμων πολυμερών στα τέλη της δεκαετίας του 1970, από τους Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid και Hideki Shirakawa¹⁻³, οι τελευταίοι έλαβαν το Βραβείου Nobel Χημείας το 2000⁴. Ήδη από εκείνη την εποχή τέθηκε το ερώτημα για το αν θα ήταν εφικτό να χρησιμοποιηθούν τα οργανικά υλικά σαν ενεργά στοιχεία για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων. Έκτοτε παρατηρείται ιδιαίτερα έντονη ερευνητική δραστηριότητα στην περιοχή των οργανικών ηλεκτρονικών.

Σήμερα, αν αναλογιστεί κανείς τη συνεχή βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών που ανήκουν στη γενικότερη κατηγορία των οργανικών ηλεκτρονικών καθώς επίσης και την κατασκευή λειτουργικών οργανικών διατάξεων, συμπεραίνει ότι πρόκειται για έναν ώριμο ερευνητικό τομέα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των υπόψη βελτιώσεων αποτελεί η συνεχής αύξηση της ευκινησίας των φορέων αγωγιμότητας των οργανικών ημιαγωγών που έχει επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια. Η ευκινησία των οργανικών ημιαγωγών έχει φτάσει σήμερα σε επίπεδα αντίστοιχα με αυτά του άμορφου πυριτίου (amorphous-Si). Η συστηματική μελέτη, κατανόηση και σύνθεση νέων οργανικών ημιαγωγών οδήγησε σε μια αύξηση της ευκινησίας των φορέων κατά πέντε περίπου τάξεις μεγέθους την τελευταία εικοσαετία⁵. Σήμερα, υπάρχουν αρκετά παραδείγματα κατασκευής αξιόπιστων οργανικών διατάξεων σε διάφορα ερευνητικά εργαστήρια ανά τον κόσμο. Όσον αφορά το άμεσο μέλλον αναμένεται μια πληθώρα δυνητικών εφαρμογών των οργανικών ηλεκτρονικών, ενώ τα τελευταία χρόνια ορισμένες τέτοιες διατάξεις βρίσκονται ήδη σε εμπορική κυκλοφορία.

Αρκετές ιδιότητες των οργανικών ηλεκτρονικών, καθιστούν τα υλικά αυτά ιδιαίτερα ελκυστικά για μελλοντικές εφαρμογές⁶. Το βασικότερο χαρακτηριστικό των οργανικών ηλεκτρονικών σχετίζεται με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται προέρχονται συνήθως από διαλύματα και οι διαδικασίες κατασκευής των οργανικών διατάξεων γίνονται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200 °C). Ένα ακόμα ελκυστικό χαρακτηριστικό των οργανικών ηλεκτρονικών είναι η δυνατότητα ανάπτυξής τους σε εύκαμπτο υπόστρωμα, ανοίγοντας έτσι μια εντελώς νέα προοπτική εύκαμπτων ηλεκτρονικών εφαρμογών⁷. Τέλος τα τελευταία χρόνια έχει εξαπλωθεί στην επιστημονική κοινότητα η ιδέα εκτύπωσης των οργανικών ηλεκτρονικών⁸, με μεθόδους παρόμοιες αλλά σαφώς πιο εξελιγμένες από τις τωρινές μεθόδους εκτύπωσης (όπως φαίνεται και στο σχήμα 1). Η ιδέα της εκτύπωσης οργανικών κυκλωμάτων ανοίγει νέους ορίζοντες όσον αφορά τη μαζική, χαμηλού κόστους παραγωγή σε βιομηχανικό επίπεδο. Έτσι, η υλοποίηση των οργανικών ηλεκτρονικών

με διεργασίες χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων, μειώνει αισθητά το οικολογικό αποτύπωμα μιας ενδεχόμενης μαζικής παραγωγής τους σε βιομηχανικό επίπεδο.



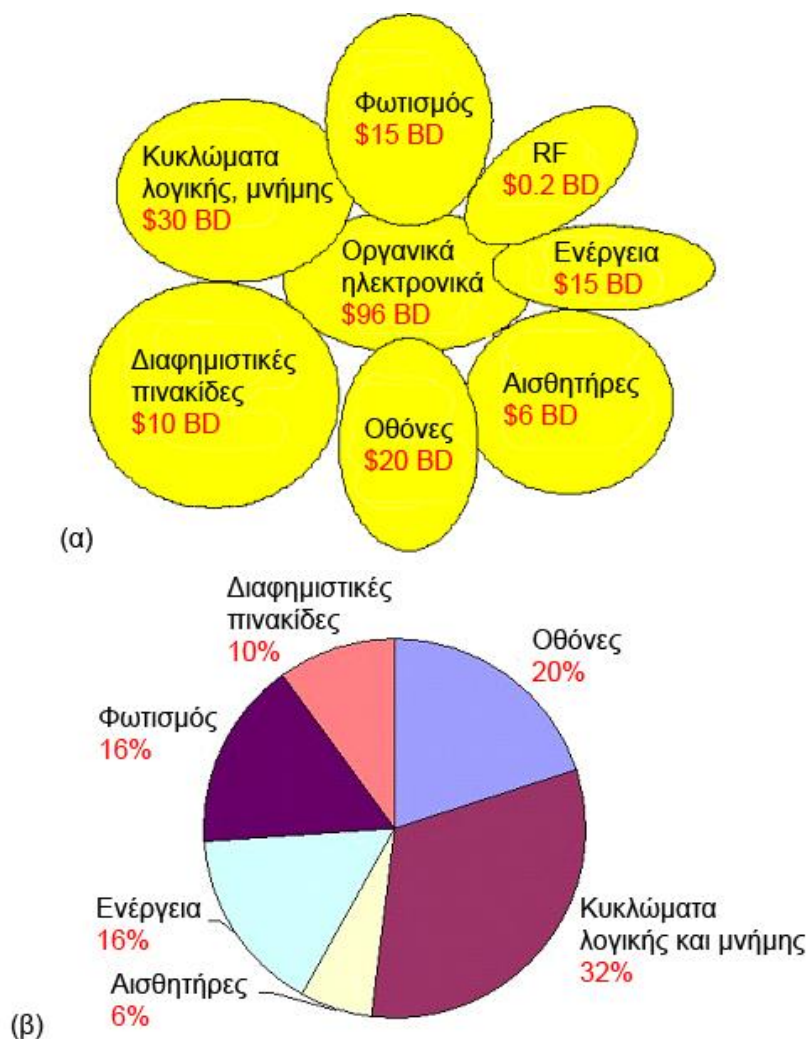
Σχήμα 1. Εκτύπωση ‘οργανικών κυκλωμάτων’ σε εύκαμπτες επιφάνειες (Πηγή: Εταιρία Poly IC⁹).

Η δυνατότητα παραγωγής των οργανικών ηλεκτρονικών με χαμηλό κόστος, έχει στρέψει το ενδιαφέρον της έρευνας από το ακαδημαϊκό σε βιομηχανικό επίπεδο. Πλέον αρκετές εταιρίες παγκοσμίως επενδύουν μεγάλα κεφάλαια στην έρευνα και ανάπτυξη λειτουργικών και αξιόπιστων οργανικών διατάξεων. Ενδεικτικές του έντονου ενδιαφέροντος από την πλευρά της βιομηχανίας, είναι οι προβλέψεις του επιπέδου των παγκόσμιων πωλήσεων. Ως το έτος 2020 η παγκόσμια αγορά των οργανικών ηλεκτρονικών προβλέπεται να φτάσει σε πωλήσεις τα 96 δισεκατομμύρια δολάρια¹⁰. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2, τα οργανικά ηλεκτρονικά αναμένεται να έχουν μια πληθώρα εφαρμογών, οι σημαντικότερες των οποίων είναι οι εξής:

- Οργανικές οθόνες για διάφορες εφαρμογές.
- Εφαρμογές σε κυκλώματα λογικής και μνήμης.
- Αισθητήρες.
- Εφαρμογές σε διατάξεις παραγωγής ενέργειας.

Τα οργανικά ηλεκτρονικά αναμένεται να διαδοθούν μεταξύ άλλων και εκεί όπου σήμερα κυριαρχούν οι ανόργανες/κλασικές εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής. Ένας βασικός τομέας των ανόργανων ηλεκτρονικών σε αντιστοιχία με αυτόν της κλασικής τεχνολογίας του πυριτίου, είναι ο τομέας των κυκλωμάτων μνήμης και λογικής. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μέχρι το έτος 2020, μεγάλο μέρος των πωλήσεων (σε ποσοστό 32% περίπου των συνολικών πωλήσεων¹⁰) προβλέπεται να αποτελείται από κυκλώματα λογικής και μνήμης (σχήμα 2). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι επιδόσεις των οργανικών ηλεκτρονικών είναι προς το παρόν κατά πολύ κατώτερες αυτών των ανταγωνιστικών ανόργανων/κλασικών ηλεκτρονικών. Έτσι, τα οργανικά ηλεκτρονικά δεν θα αντικαταστήσουν πλήρως τα ηλεκτρονικά του πυριτίου, ωστόσο όμως ενδέχεται να βρουν μια θέση σε εφαρμογές στις οποίες η τεχνολογία του πυριτίου δεν έχει καμία θέση. Λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων τους σε σχέση με

την τεχνολογία του πυριτίου, τα οργανικά ηλεκτρονικά ενδέχεται να δημιουργήσουν μια σειρά από εντελώς νέες εφαρμογές. Για παράδειγμα, η υλοποίηση οργανικών διατάξεων σε εύκαμπτη πλατφόρμα και με τη χρήση βιοσυμβατών πολυμερών ανοίγει νέους δρόμους στον τομέα της βιοηλεκτρονικής¹¹, σβήνοντας με τον τρόπο αυτό τις ασυτηρές διαχωριστικές γραμμές ανάμεσα στη βιολογία και στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.



Σχήμα 2. (α) Πρόβλεψη του όγκου της παγκόσμιας αγοράς των οργανικών ηλεκτρονικών το έτος 2020. (β) Ποσοστιαία πρόβλεψη του μεριδίου αγοράς διαφόρων εφαρμογών των οργανικών ηλεκτρονικών το έτος 2020 (Πηγή: Εταιρία οικονομικών αναλύσεων IDTechEx¹⁰).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν φαίνεται πρακτικά εφικτή η δημιουργία εύκαμπτων ηλεκτρονικών με εφαρμογή τεχνολογίας του πυριτίου. Η μόνη περίπτωση κατά την οποία είναι δυνατή η δημιουργία λεπτών εύκαμπτων υμενίων πυριτίου, είναι αυτή του άμορφου πυριτίου¹². Όμως λόγω απουσίας κρυσταλλικότητας, η ευκινησία των φορέων αγωγιμότητας του άμορφου πυριτίου είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτήν του μονοκρυσταλλικού¹³. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες

διεργασιών του άμορφου πυριτίου, καθιστούν δύσκολη ή περίπλοκη τη δημιουργία / κατεργασία του σε εύκαμπτα υποστρώματα.



Σχήμα 3. Επαγωγικές κάρτες αναγνώρισης (*RFID*), της εταιρίας PolyIC κατασκευασμένες εξ ολοκλήρου με σύγχρονες μεθόδους εκτύπωσης (Πηγή: Εταιρία PolyIC⁹).



Σχήμα 4. Οργανική διάταξη μνήμης χωρητικότητας έως και 36-bits από την εταιρία Thin Film Electronics. Η μνήμη αυτή κατασκευάζεται εξ ολοκλήρου με σύγχρονες μεθόδους εκτύπωσης. (Πηγή: Εταιρία Thin Film Electronics¹⁴).

Αν και η τεχνολογία των ‘οργανικών ηλεκτρονικών’ βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο όσον αφορά τις εφαρμογές της, οι πρώτες εμπορικά διαθέσιμες εφαρμογές αρχίζουν να εμφανίζονται ήδη στο προσκήνιο. Το 2007 η εταιρία Sony ανακοίνωσε την κυκλοφορία της πρώτης τηλεόρασης αποτελούμενης από οργανικές συστοιχίες εκπομπής φωτός¹⁵ (*OLEDs* ή *Organic Light Emitting Diodes*). Την ίδια χρονιά η εταιρία PolyIC κυκλοφορεί στην αγορά τις επαγωγικές κάρτες αναγνώρισης (*Radio Frequency Identification* ή *RFID*) *PolyID*[®] και *PolyLogo*[®], δημιουργούμενες με σύγχρονες μεθόδους εκτύπωσης κυκλωμάτων⁹ (σχήμα 3). Το 2010 η εταιρία Thin Film Electronics έθεσε στην κυκλοφορία την πρώτη οργανική μνήμη μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων (*non-volatile memory*), χωρητικότητας μόλις 36-bits, δημιουργούμενης με διαδικασίες εκτύπωσης¹⁴ (σχήμα 4). Ο κατάλογος με τα προϊόντα των οργανικών ηλεκτρονικών τα οποία βρίσκονται σε κυκλοφορία ή θα διατεθούν σε κυκλοφορία στο άμεσο μέλλον δε σταματά εδώ, φανερώνοντας την τεράστια δυναμική των οργανικών ηλεκτρονικών.



Σχήμα 5. Συγκριτικό διάγραμμα κόστους / όγκου παραγωγής ανάμεσα στην τεχνολογία των οργανικών και των κλασικών ηλεκτρονικών του πυριτίου⁸.

Επιχειρώντας μια ιστορική αναδρομή της εξέλιξης των ηλεκτρονικών του πυριτίου, φαίνεται πως το κλειδί της ραγδαίας εξάπλωσης τους τις τελευταίες δεκαετίες είναι η παράλληλη φύση που ακολουθείται κατά την κατασκευή τους. Για την κατασκευή αυτή, απαιτούνται υψηλότατο κόστος διεργασίες όπως είναι οι θερμικές διεργασίες υψηλής καθαρότητας και οι περίπλοκες διεργασίες λιθογραφίας¹⁶⁻¹⁷. Παρόλο το υψηλότατο κόστος κατασκευής των κυκλωμάτων πυριτίου, οι παράλληλες διεργασίες κατασκευής τους, έχουν μειώσει αισθητά το κόστος παραγωγής τους. Όμως, η φύση του υψηλού κόστους παράλληλης διεργασίας, κάνει την κατασκευή μικρού πλήθους κυκλωμάτων (για εξειδικευμένες όμως εφαρμογές) οικονομικά ασύμφορη. Στην περίπτωση όμως υλοποίησης των οργανικών ηλεκτρονικών, η προσαρμογή της σχεδίασης κυκλωμάτων σε ειδικές ανάγκες του εκάστοτε πελάτη είναι μια διαδικασία σαφώς χαμηλότερου κόστους σε σχέση με την περίπτωση της τεχνολογίας του πυριτίου. Έτσι τα οργανικά ηλεκτρονικά έχουν τη δυναμική της δημιουργίας κυκλωμάτων τα οποία θα συνδυάζουν μικρό κόστος, δίχως να απαιτείται μεγάλος όγκος προϊόντων από μια γραμμή παραγωγής. Ένα συγκριτικό διάγραμμα κόστους / όγκου παραγωγής για την τεχνολογία των οργανικών και κλασικών ηλεκτρονικών φαίνεται στο σχήμα 5.

Μια ιδιαίτερη κατηγορία οργανικών υλικών είναι οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να άγουν ιόντα και αποτελούν το βασικό αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την περασμένη πενταετία παρατηρήθηκε μια έντονη προσπάθεια ενσωμάτωσης οργανικών ηλεκτρολυτών (π.χ. πολύ-ηλεκτρολυτών, ιονικών υγρών) σε διατάξεις οργανικών ηλεκτρονικών. Έτσι ο όρος ‘ιοντρονική’ (iontronics)¹⁸ έχει εισαχθεί

πρόσφατα στην επιστημονική κοινότητα των οργανικών ηλεκτρονικών, προκειμένου να περιγράψει διατάξεις των οποίων η λειτουργία βασίζεται σε φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς ή και σε φαινόμενα μεικτής ηλεκτρονικής/ιοντικής αγωγιμότητας.

Ένα βασικό παράδειγμα χρήσης ηλεκτρολυτών σε οργανικές διατάξεις αποτελεί το οργανικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, με διηλεκτρικό της πύλης έναν πολύ-ηλεκτρολύτη (organic electrolyte gated transistors ή *OEGT*)¹⁹. Η χρήση ηλεκτρολύτη σαν διηλεκτρικό της πύλης (σαν διηλεκτρικό υψηλής διαπερατότητας ή high-k dielectric) σε ένα *OEGT*, επιτρέπει την επίτευξη ιδιαίτερα χαμηλών τάσεων (~1 V) και χρόνων λειτουργίας (~msec), άρα και την υλοποίηση οργανικών κυκλωμάτων λογικής, ιδιαίτερα χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης²⁰. Άλλες διατάξεις τρανζίστορ παρόμοιου τύπου είναι γνωστές και ως οργανικά ηλεκτροχημικά τρανζίστορ (organic electrochemical transistors ή *OECT*)²¹. Η λειτουργία των *OECT* στηρίζεται στη σύζευξη της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας του οργανικού ημιαγωγού και της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Τέτοιες διατάξεις χρησιμοποιήθηκαν πρόσφατα κυρίως στον τομέα της βιοηλεκτρονικής, δημιουργώντας πρότυπες διατάξεις αισθητήρων δραστηριότητας των νευρώνων, βιοαισθητήρων και διατάξεις ελέγχου της κυτταρικής ανάπτυξης²².

Όπως προβλέπεται στο σχήμα 2β, σημαντικό μερίδιο της αγοράς των οργανικών ηλεκτρονικών αναμένεται να ανήκει στα κυκλώματα λογικής και μνήμης. Η μνήμη μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι των ηλεκτρονικών. Απαιτείται σε εφαρμογές καταγραφής, ανάγνωσης και ανάκτησης της πληροφορίας και ως εκ τούτου είναι απαραίτητη σε οποιαδήποτε εφαρμογή αποθήκευσης πληροφορίας. Σε ερευνητικό επίπεδο ο τομέας των οργανικών διατάξεων μνήμης είναι ένας αρκετά ενεργός τομέας. Τα τελευταία έτη έχει εμφανιστεί στη βιβλιογραφία μεγάλος όγκος αναφορών όσον αφορά την κατασκευή οργανικών διατάξεων μνήμης. Ωστόσο το βασικό πρόβλημα που παρουσιάζει η πλειοψηφία των διατάξεων αυτών, είναι οι αρκετά υψηλές τάσεις λειτουργίας (συνήθως είναι υψηλότερες από 10V)²³⁻²⁴. Επιπλέον αρκετοί τύποι οργανικών μνημών δεν επιτρέπουν την αποθήκευση πολλαπλών καταστάσεων μνήμης σε ένα κελί (multibit/cell), γεγονός που θα επέτρεπε την αύξηση της πυκνότητας ολοκλήρωσής της (μετρούμενης σε bit/επιφάνεια). Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι στο γενικότερο πλαίσιο των 'ιονικών' διατάξεων, κάνουν τελευταία την εμφάνιση τους διατάξεις μνήμης οι οποίες χαρακτηρίζονται από μειωμένες τάσεις λειτουργίας (3-7 V). Η λειτουργία των μνημών αυτών βασίζεται σε ηλεκτροχημικά φαινόμενα όπως η μεταφορά και παγίδευση ιόντων²⁴ και ο ηλεκτροχημικός εμπλουτισμός (electrochemical doping) οργανικών ημιαγωγών²⁵. Ανεξάρτητα όμως από το είδος της οργανικής μνήμης, σε αρκετές των περιπτώσεων υπάρχει μια αβεβαιότητα όσον αφορά τους μηχανισμούς οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τα φαινόμενα μνήμης. Έτσι από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως υπάρχει επιτακτική ανάγκη για βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς, των διεπιφανειακών φαινομένων ενός οργανικού ηλεκτρολύτη, των παραμέτρων που επηρεάζουν τα φαινόμενα αυτά

και της γενικότερης σύνδεσης τους με τα φαινόμενα μνήμης (όπως είναι τα φαινόμενα υστέρησης) μιας λειτουργικής διάταξης.

Σκοπός της διατριβής

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στη μελέτη και το χαρακτηρισμό ηλεκτροχημικών φαινομένων τα οποία είναι ικανά να παράγουν νέα φαινόμενα μνήμης. Τα φαινόμενα μνήμης βασίζονται σε μηχανισμούς ιοντικής μεταφοράς και παγίδευσης σε κατάλληλα πολυμερικά στρώματα. Πιο συγκεκριμένα, η διατριβή εστιάστηκε στη μελέτη των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς και των διεπιφανειακών φαινομένων σύνθετου πολυμερικού ηλεκτρολύτη, ο οποίος αποτελείται από πολυμερική μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (*PMMA*), νοθευμένη με ισχυρά όξινα μόρια ετεροπολυοξέων (*POM* ή $H_3[PW_{12}O_{40}]$) και εδώ αναφέρεται σαν στρώμα *POM/PMMA*. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εργασία αυτή δεν αποσκοπεί αποκλειστικά στη δημιουργία μιας οργανικής μνήμης, αλλά και στη γενικότερη μελέτη και χαρακτηρισμό των ηλεκτροχημικών φαινομένων που παρέχουν τα σύνθετα αυτά πολυμερικά στρώματα. Για το λόγο αυτό, κατασκευάστηκαν πρότυπες ηλεκτρονικές διατάξεις σε μια υβριδική πλατφόρμα. Ο όρος 'υβριδική πλατφόρμα' υπονοεί ένα ηλεκτρονικό στοιχείο, όπως είναι ένας τροποποιημένος πυκνωτής *MOS* (Metal/Oxide/Semiconductor), αποτελούμενος από πυρίτιο και οργανικά υλικά. Δηλαδή πρόκειται για μια ηλεκτρονική διάταξη η οποία συνδυάζει στοιχεία των κλασικών ηλεκτρονικών του πυριτίου μαζί με λειτουργικά οργανικά υμένια, τα οποία είναι υπεύθυνα για τα φαινόμενα της μνήμης. Έτσι διερευνήθηκε η ενσωμάτωση του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* στην εν λόγω υβριδική πλατφόρμα, καθώς επίσης και τα προβλήματα που δημιουργούνται από την ενσωμάτωση αυτή. Μελετήθηκε εκτενώς η επαναληψιμότητα κατά την κατασκευή των διατάξεων αυτών, ενώ αναζητήθηκαν νέες μέθοδοι ηλεκτρικού χαρακτηρισμού τους. Τέλος, στην εργασία αναζητήθηκαν τρόποι βελτιστοποίησης των χαρακτηριστικών του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*. Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε με την ελπίδα τη συμβολής στον μελλοντικό σχεδιασμό και την κατασκευή μιας διάταξης μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων αποτελούμενης εξολοκλήρου από οργανικά υλικά, η λειτουργία της οποίας θα βασίζεται σε παρόμοια ηλεκτροχημικά φαινόμενα.

Σύντομη παρουσίαση της διατριβής

Το κεφάλαιο 1 αποτελεί μια περιγραφή της τεχνολογίας μνήμης ημιαγωγών, ενώ επίσης αναφέρονται σε αυτό οι βασικές αρχές λειτουργίας των σύγχρονων οργανικών μνημών. Περιγράφονται οι κυριότερες τεχνολογικές εφαρμογές οι οποίες περιλαμβάνουν φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς ή και ηλεκτροχημικά φαινόμενα. Εκτός από τις τεχνολογικές εφαρμογές, φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς ή και ηλεκτροχημικά φαινόμενα, συναντώνται επίσης σε βιολογικές διεργασίες κάθε ζωντανού οργανισμού. Μια τέτοια διεργασία είναι και η διάδοση και επεξεργασία των νευρικών σημάτων στον ανθρώπινο εγκέφαλο, η οποία και περιγράφεται εν συντομία. Τέλος, το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την περιγραφή της αρχής

λειτουργίας της μνήμης μεταφοράς και παράγωγης ιόντων, η οποία και αποτέλεσε το αρχικό έναυσμα της παρούσας μελέτης.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η βασική θεωρία των διεπιφανειακών φαινομένων ενός συστήματος μετάλλου/ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς στην περίπτωση των άμορφων ηλεκτρολυτών. Έτσι γίνεται μια σύντομη αναφορά των βασικών μοντέλων που περιγράφουν τα διεπιφανειακά φαινόμενα (θεωρία *Helmholtz*, *Gouy-Chapman* και *Stern*). Επιπλέον, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς σε έναν άμορφο, πολυμερικό ηλεκτρολύτη (μηχανισμοί *Grotthuss*, *Vehicular*). Τέλος, δίνοντας βάση στην παραπάνω θεωρία των φαινομένων μεταφοράς, περιγράφεται ένα ποιοτικό μοντέλο της ιοντικής αγωγιμότητας του σύνθετου πολυμερικού ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*.

Το κεφάλαιο 3 αποτελεί μια αναλυτική περιγραφή των μεθόδων και τεχνικών που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των διατάξεων και των ηλεκτρολυτών της εργασίας αυτής. Στη διατριβή χρησιμοποιούνται φασματοσκοπικές μέθοδοι (φασματοσκοπία υπεριώδους, υπέρυθρου) για το δομικό κυρίως χαρακτηρισμό των πολυμερικών στρωμάτων. Κατά κύριο λόγο όμως εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, προκειμένου να μελετηθούν οι ηλεκτρολυτικές διατάξεις που κατασκευάζονται. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, μετρήσεις Χωρητικότητας-Τάσης και Ρεύματος-Τάσης. Στο τέλος του κεφαλαίου περιγράφονται αναλυτικά οι διεργασίες κατασκευής των διατάξεων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Στο κεφάλαιο 4, παρουσιάζεται αναλυτικά η βασική μελέτη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*, διατηρώντας σταθερό το πάχος του (~300 nm), καθώς επίσης και το επίπεδο της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του *PMMA*. Ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ηλεκτρικά με μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και των συχνοτήτων, ενώ γίνονται και συμπληρωματικές μετρήσεις Χωρητικότητας-Τάσης και Ρεύματος-Τάσης. Από τις μετρήσεις αυτές εξάγονται διάφορες παράμετροι, σχετικές με τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς και τα διεπιφανειακά φαινόμενα του ηλεκτρολύτη (π.χ. διηλεκτρική διαπερατότητα, ιοντική αγωγιμότητα, ενέργεια ενεργοποίησης, διεπιφανειακή χωρητικότητα), οι οποίες βοηθούν στην κατανόηση των εν λόγω φαινομένων. Επίσης, με τις μετρήσεις Χωρητικότητας-Τάσης μελετώνται τα φαινόμενα υστέρησης που παρουσιάζουν οι ηλεκτρολυτικές διατάξεις.

Στο κεφάλαιο 5, μελετάται εκτενώς η επίδραση της μεταβολής των φυσικοχημικών παραμέτρων του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*, στα διεπιφανειακά φαινόμενα και φαινόμενα μεταφοράς αυτού. Ο ηλεκτρολύτης μελετήθηκε μεταβάλλοντας το πάχος του, το επίπεδο συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του *PMMA*, καθώς επίσης και το επίπεδο υγρασίας μέσα σε αυτόν. Όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο αυτό, όλες αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά

τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς ή/και τα διεπιφανειακά φαινόμενα του ηλεκτρολύτη. Σε κάθε περίπτωση, κατασκευάζεται ένα ποιοτικό μοντέλο για την περιγραφή της επίδρασης της μεταβολής εκάστης παραμέτρου στα φαινόμενα μεταφοράς και διεπιφανειακά φαινόμενα του ηλεκτρολύτη.

Τέλος, η διατριβή ολοκληρώνεται με μια σύντομη περιγραφή των συμπερασμάτων που εξάγονται από τη μελέτη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park and H. Shirakawa, *Journal of the American Chemical Society* **100** (3), 1013-1015 (1978).
2. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters* **39** (17), 1098 (1977).
3. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (16), 578-580 (1977).
4. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/, (2000).
5. C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Advanced Materials* **14** (2), 99-+ (2002).
6. G. Malliaras and R. Friend, *Physics Today* **58** (53) (2005).
7. W. S. Wong and A. Salleo, *Flexible electronics : materials and applications*. (Springer, New York, 2009).
8. Y. Neuvo, & Ylönen, S. (eds.), Helsinki University of Technology (TKK), MIDE, Helsinki University Print, Helsinki, Finland (2009).
9. <http://www.polyic.com/>.
10. <http://www.idtechex.com/>.
11. M. Berggren and A. Richter-Dahlfors, *Advanced Materials* **19** (20), 3201-3213 (2007).
12. Y. Sun and J. A. Rogers, *Advanced Materials* **19** (15), 1897-1916 (2007).
13. P. Migliorato, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, edited by K. H. J. Buschow, W. C. Robert, C. F. Merton, I. Bernard, J. K. Edward, M. Subhash and V. Patrick (Elsevier, Oxford, 2001), pp. 299-304.
14. <http://www.thinfilm.se/>.
15. <http://www.oled-display.net/sony-xel-1-oled-tv>.
16. <http://www.investopedia.com/features/industryhandbook/semiconductor.asp>.
17. <http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/Home2013.htm>.
18. J. Leger, M. Berggren and S. A. Carter, *Iontronics : Ionic carriers in organic electronic materials and devices*. (CRC Press, Boca Raton, 2011).
19. M. J. Panzer and C. D. Frisbie, *Advanced Materials* **20** (16), 3177-3180 (2008).
20. L. Herlogsson, Y. Y. Noh, N. Zhao, X. Crispin, H. Sirringhaus and M. Berggren, *Advanced Materials* **20** (24), 4708-+ (2008).
21. H. S. White, G. P. Kittlesen and M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **106** (18), 5375-5377 (1984).
22. J. Rivnay, R. M. Owens and G. G. Malliaras, *Chemistry of Materials* **26** (1), 679-685 (2013).
23. S.-T. Han, Y. Zhou and V. A. L. Roy, *Advanced Materials* **25** (38), 5425-5449 (2013).
24. S. K. Hwang, T. J. Park, K. L. Kim, S. M. Cho, B. J. Jeong and C. Park, *ACS Applied Materials & Interfaces* (2014).
25. Y. Li, Y. Song, X. Zhang, X. Wu, F. Wang and Z. Wang, *Macromolecular Chemistry and Physics*, n/a-n/a (2014).

Τεχνολογία ημιαγωγικής/ οργανικής μνήμης – εφαρμογές ιοντικής αγωγιμότητας

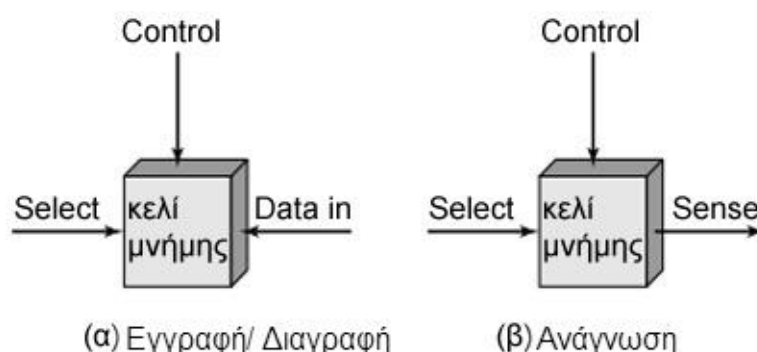
Τα τελευταία χρόνια συναντά κανείς στη βιβλιογραφία ένα μεγάλο πλήθος ερευνητικών προσπαθειών για τη μελέτη και κατασκευή οργανικών διατάξεων μνήμης. Οι φυσικοί μηχανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τα φαινόμενα μνήμης σε οργανικές διατάξεις ποικίλλουν. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διατάξεις οργανικής μνήμης στις οποίες λαμβάνουν χώρα διάφορες ηλεκτροχημικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα φαινόμενα οξειδοαναγωγής και ιοντικής αγωγιμότητας. Τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα συναντώνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και διεργασιών, από εφαρμογές ηλεκτρονικών διατάξεων (οργανικών ή ανόργανων) μέχρι διεργασίες ζωτικής σημασίας των ζωντανών οργανισμών. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται εν συντομία τα βασικότερα είδη ημιαγωγικής μνήμης. Επιπλέον, αναφέρονται τα αντιπροσωπευτικότερα παραδείγματα οργανικών διατάξεων μνήμης. Επίσης προτείνεται μια μνήμη μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων, η αρχή λειτουργίας της οποίας στηρίζεται σε πρωτότυπα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς και παγίδευσης σε κατάλληλα οργανικά στρώματα. Τέλος, στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικότερες εφαρμογές ηλεκτροχημικών φαινομένων και φαινομένων ιοντικής αγωγιμότητας, αφού τα τελευταία αποτελούν και το βασικό αντικείμενο μελέτης της διατριβής.

1.1 Εισαγωγή: Τεχνολογία ημιαγωγικής μνήμης

Η παράγραφος αυτή αποτελεί μια εισαγωγή στις ημιαγωγικές μνήμες, οι οποίες βρίσκονται στις περισσότερες ηλεκτρονικές συσκευές της σημερινής εποχής (υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, κτλ.). Το κεντρικό στοιχείο κάθε ημιαγωγικής μνήμης είναι το κελί μνήμης (memory cell). Αν και υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες ημιαγωγικών μνημών, όλες παρουσιάζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά.

- Παρουσιάζουν δυο σταθερές (ή μετασταθείς)/ διακριτές καταστάσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την αναπαράσταση των λογικών καταστάσεων 0 και 1.
- Είναι ικανές να εγγραφούν (τουλάχιστον μια φορά), έτσι ώστε να οριστεί μια λογική κατάσταση.
- Αφού εγγραφούν σε μια κατάσταση, είναι δυνατόν με κατάλληλη διαδικασία να γίνει η ανάγνωση της κατάστασης αυτής.

Στο σχήμα 1 φαίνεται ένα απλοποιημένο σχηματικό της λειτουργίας ενός κελιού μνήμης. Στις περισσότερες περιπτώσεις κάθε κελί έχει τρία ηλεκτρόδια από τα οποία μεταφέρεται ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρόδιο επιλογής (select) είναι αυτό που επιλέγει ένα συγκεκριμένο κελί από μια συστοιχία κελιών. Το ηλεκτρόδιο ελέγχου (control) είναι αυτό που επιλέγει τη λειτουργία του κελιού, δηλαδή επιλέγει την εγγραφή/ διαγραφή ή την ανάγνωση του κελιού. Για την εγγραφή (σχήμα 1α, write) το τρίτο ηλεκτρόδιο παρέχει ένα ηλεκτρικό σήμα (data in) το οποίο εγγράφει την κατάσταση 0 ή 1 (η διαγραφή του κελιού είναι κατά παραδοχή η εγγραφή της κατάστασης 0). Για την ανάγνωση (σχήμα 1β, read) το τρίτο ηλεκτρόδιο ανιχνεύει (sense) την εγγεγραμμένη κατάσταση 0 ή 1.



Σχήμα 1. Απλοποιημένο σχηματικό της λειτουργίας ενός κελιού μνήμης **(α)** κατά την λειτουργία της εγγραφής/ διαγραφής και **(β)** κατά την λειτουργία της ανάγνωσης.

Στον πίνακα 1 φαίνονται τα κυριότερα είδη μνήμης. Η πρώτη κατηγορία είναι οι μνήμες τυχαίας προσπέλασης (RAM ή Random Access Memory). Το βασικό

στοιχείο της μνήμης αυτής είναι ότι είναι πτητική (volatile memory). Στη μνήμη RAM πρέπει να παρέχεται μια συνεχής εξωτερική τάση. Όταν η τάση αυτή αφαιρεθεί (με το πέρας της λειτουργίας του υπολογιστή) τα δεδομένα χάνονται. Έτσι, η μνήμη **RAM** χρησιμοποιείται μόνο για προσωρινή αποθήκευση δεδομένων. Τα δυο συνηθισμένα είδη μνήμης RAM που χρησιμοποιούνται στους υπολογιστές σήμερα είναι η **DRAM (Dynamic RAM)** και η **SRAM (Static RAM)**. Το κελί της μνήμης DRAM αποτελείται από έναν πυκνωτή και ένα τρανζίστορ (1 Capacitor 1 Transistor ή 1C1T). Τα δεδομένα αποθηκεύονται στον πυκνωτή με τη μορφή φορτίου. Η απουσία ή παρουσία φορτίου στον πυκνωτή αντιστοιχεί στις λογικές καταστάσεις 0 και 1. Ο πυκνωτής της DRAM όπως και κάθε πυκνωτής έχει την τάση να εκφορτίζεται. Έτσι η μνήμη DRAM απαιτεί την περιοδική ανανέωση (refresh) των αποθηκευμένων δεδομένων της. Λόγω της περιοδικής ανανέωσης των δεδομένων της, η μνήμη DRAM είναι μια ενεργειακά απαιτητική μνήμη. Η μνήμη SRAM είναι μια μνήμη η οποία αποτελείται από έξι τρανζίστορ (6T). Για το λόγο αυτό είναι μια αρκετά μεγάλου μεγέθους μνήμη σε σχέση με τη μνήμη DRAM. Σε επίπεδο τσιπ, με τη μνήμη SRAM επιτυγχάνονται αρκετά μικρότερες πυκνότητες (πυκνότητα = αριθμός κελιών / μονάδα επιφάνειας) σε σχέση με την DRAM. Στη μνήμη SRAM τα δεδομένα αποθηκεύονται χρησιμοποιώντας τη λογική flip-flop. Σε μια μνήμη SRAM τα δεδομένα διατηρούνται όσο σε αυτήν παρέχεται μια εξωτερική τάση (δηλαδή για όσο χρόνο ο υπολογιστής παραμένει σε λειτουργία). Σε αντίθεση με την DRAM, στη μνήμη SRAM δεν απαιτείται η περιοδική ανανέωση των δεδομένων για τη συγκράτησή τους. Η μνήμη SRAM έχει μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις σε σχέση με την DRAM διότι δεν είναι απαραίτητη η ανανέωση της. Ενώ σε γενικές γραμμές η ταχύτητα εγγραφής/ ανάγνωσης της μνήμης SRAM είναι μεγαλύτερη από αυτή της DRAM.

Η δεύτερη κατηγορία μνήμης είναι η μνήμη ανάγνωσης **ROM (Read Only Memory)**. Η μνήμη αυτή είναι μια μη πτητική μνήμη (non volatile memory). Έτσι δεν απαιτείται εξωτερική τάση για την παραμονή των εγγεγραμμένων δεδομένων στη μνήμη αυτή (τα δεδομένα παραμένουν και όταν η συσκευή παραμένει ανενεργή). Στη μνήμη ROM ενώ είναι δυνατόν να γίνει η ανάγνωση των δεδομένων της, δεν είναι δυνατόν να εγγραφούν νέα δεδομένα. Μια συνήθης εφαρμογή της ROM είναι αυτή του μικρο-προγραμματισμού. Έτσι στη μνήμη ROM αποθηκεύονται συχνά υπορουτίνες οι οποίες χρησιμοποιούνται από τον υπολογιστή και από διάφορα προγράμματα του συστήματος. Η μνήμη ROM προγραμματίζεται (εγγράφεται) μια φορά κατά τη διάρκεια της κατασκευής της, ενώ κατά τη λειτουργία της είναι διαθέσιμη για εγγραφή. Μια παρόμοια μνήμη είναι **PROM (Programmable ROM)**. Αυτή είναι μια μη πτητική μνήμη. Ομοίως με την ROM, η μνήμη PROM εγγράφεται μια φορά και κατά τη λειτουργία της είναι διαθέσιμη μόνο για ανάγνωση. Η διαφορά της σε σχέση με την μνήμη ROM είναι ότι η PROM μπορεί να εγγραφεί ηλεκτρικά και μετά το πέρας της κατασκευής της, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε

εφαρμογής. Ένα άλλο είδος μνήμης ROM είναι η οπτικά διαγραφόμενη μνήμη **EPROM (Erasable Programmable ROM)**.

Είδος μνήμης	Κατηγορία	Διαγραφή	Μηχανισμός εγγραφής	Πτητικότητα
Random-access memory (RAM)	Μνήμη εγγραφής/ ανάγνωσης	Ηλεκτρικά/σε επίπεδο byte	Ηλεκτρικά	Πτητική
Read-only memory (ROM)	Μνήμη ανάγνωσης	Δεν είναι δυνατή	UV ακτινοβολία μέσω μάσκας	Μη πτητική
Programmable ROM (PROM)				
Erasable PROM (EPROM)	Μνήμη εγγραφής/ ανάγνωσης	Με UV ακτινοβολία/σε επίπεδο chip	Ηλεκτρικά	
Electrically Erasable PROM (EEPROM)		Ηλεκτρικά/σε επίπεδο byte		
FLASH memory		Ηλεκτρικά/σε επίπεδο block		

Πίνακας 1. Είδη ημιαγωγικής μνήμης¹.

Η μνήμη EPROM μπορεί να εγγράφει και να αναγνωστεί ηλεκτρικά, ενώ δεν μπορεί να διαγραφεί ηλεκτρικά. Η διαγραφή γίνεται με έκθεση του τσιπ της μνήμης σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV exposure). Για το λόγο αυτό η διαγραφή της μνήμης αυτής γίνεται σε επίπεδο τσιπ και όχι σε επίπεδο byte ή συστάδας κελιών (block). Μια πιο ευέλικτη μνήμη είναι η **EEPROM (Electrically Erasable Programmable ROM)** η οποία είναι μια μη πτητική μνήμη. Σε αντίθεση με τη μνήμη EPROM, η EEPROM μπορεί να εγγράφει και να διαγραφεί ηλεκτρικά. Για το λόγο αυτό η μνήμη EEPROM προσφέρει ευελιξία αφού μπορεί να προγραμματιστεί κατά τη διάρκεια λειτουργίας σε επίπεδο byte. Η πιο σύγχρονη ιστορικά και πιο ευέλικτη μνήμη είναι η **FLASH**. Η μνήμη Flash όπως και η EEPROM μπορεί να διαγραφεί ηλεκτρικά. Ολόκληρο το τσιπ μια μνήμης FLASH μπορεί να διαγραφεί σε λίγα δευτερόλεπτα, σε αρκετά μικρότερους χρόνους από τη μνήμη EEPROM. Σε αντίθεση με τη μνήμη EEPROM, στην FLASH τα δεδομένα δεν διαγράφονται σε επίπεδο byte αλλά σε επίπεδο συστάδας κελιών (blocks).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην παράγραφο αυτή γίνεται εισαγωγικά μια απλή αναφορά των διαφόρων ημιαγωγικών μνημών που κυκλοφορούν ή

κυκλοφορούσαν στο παρελθόν στο εμπόριο. Σε καμία περίπτωση δεν πρόκειται για μια πλήρη περιγραφή των ημιαγωγικών μνημών. Κάτι τέτοιο ξεφεύγει από το σκοπό της διατριβής. Έτσι, δεν έγινε κάποια αναφορά σε σύγχρονες τεχνολογίες μνήμης τύπου Flash όπως για παράδειγμα οι μνήμες αποθήκευσης φορτίων **SONOS (Silicon Oxide Nitride Oxide Silicon)**²⁻⁶ και **NCMemory (Nanocrystal Memory)**⁷⁻¹⁰. Επίσης, αν εξαιρέσει κανείς την απόλυτη κατηγοριοποίηση ανάμεσα σε μνήμες RAM και ROM, γίνεται μια προσπάθεια τα τελευταία χρόνια εύρεσης μιας καθολικής μνήμης (universal memory) η οποία θα συνδυάζει την ταχύτητα ανάγνωσης/εγγραφής της RAM με τη μη πτητικότητα της ROM. Τέτοιες μνήμες είναι η σιδηροηλεκτρική μνήμη **FeRAM (Ferroelectric RAM)**¹¹⁻¹³, η μνήμη αλλαγής φάσης **PCRAM (Phase-change memory)**¹⁴⁻¹⁷ και η μνήμη μαγνητοαντίστασης **MRAM (Magnetoresistive RAM)**¹⁸⁻²⁰.

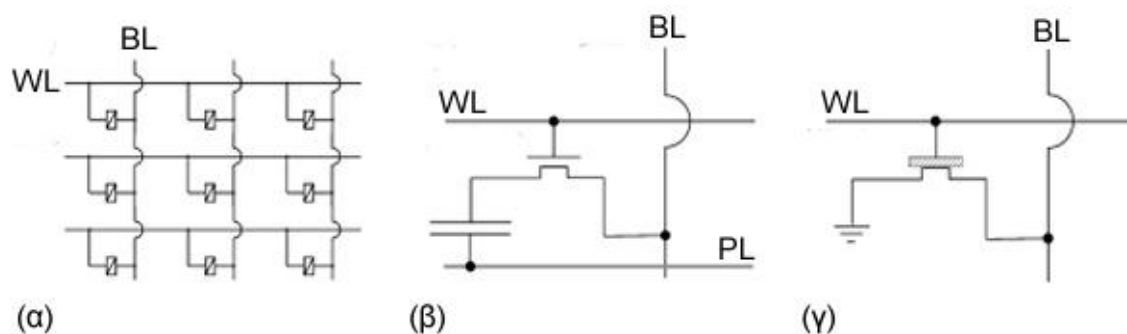
Για οποιαδήποτε λεπτομέρεια όσον αφορά τις ημιαγωγικές μνήμες, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει σε διάφορα συγγράμματα^{1, 21-24} τα οποία παρουσιάζουν με πληρότητα τόσο την παρούσα τεχνολογία των ημιαγωγικών μνημών, όσο και την ιστορική αναδρομή τους. Για προβλέψεις της μελλοντικής τεχνολογίας των ημιαγωγικών μνημών, καθώς επίσης και των χαρακτηριστικών λειτουργίας των σύγχρονων διατάξεων μνήμης, μπορεί κανείς να ανατρέξει στις τακτικές αναφορές του οργανισμού ITRS²⁵ (International Technology Roadmap for Semiconductors).

1.2 Οργανικές διατάξεις μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων

Σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος όγκος στη βιβλιογραφία όσον αφορά την κατασκευή οργανικών διατάξεων μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων. Η κατηγοριοποίησή τους είναι αρκετά δύσκολη διότι σε αρκετές περιπτώσεις δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς οι φυσικοί μηχανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τα φαινόμενα μνήμης²⁶. Ωστόσο όμως σε γενικές γραμμές οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των οργανικών μνημών είναι δυο:

- Οι δίοδοι, αντιστάσεις ή πυκνωτές (διατάξεις δυο ηλεκτροδίων).
- Τα τρανζίστορ (διατάξεις τριών ηλεκτροδίων).

Ο διαχωρισμός αυτός δεν είναι απόλυτος διότι σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιείται και συνδυασμός των παραπάνω διατάξεων. Ένας συνήθης συνδυασμός των παραπάνω στοιχείων είναι αυτός του πυκνωτή με ένα τρανζίστορ, όπως ακριβώς και στην περίπτωση της μνήμης DRAM.



Σχήμα 2. Σχηματικό των διαφόρων διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την υλοποίηση μιας οργανικής μνήμης²⁶. **(α)** Διάταξη διασταυρωμένων ακροδεκτών (cross bar). **(β)** Διάταξη τρανζίστορ / πυκνωτή (1T1C). **(γ)** Διάταξη τρανζίστορ.

Στο σχήμα 2 φαίνεται ένα απλοποιημένο σχηματικό των παραπάνω διατάξεων. Στο σχήμα 2α φαίνεται η αρχιτεκτονική των διασταυρωμένων ηλεκτροδίων (cross-bar architecture²⁶⁻²⁷). Με την αρχιτεκτονική αυτή συνήθως πραγματώνονται οι μνήμες διόδου ή αντίστασης δύο ηλεκτροδίων. Στις μνήμες αυτές όπως θα περιγραφεί και παρακάτω παρατηρείται μεταβολή της αγωγιμότητας της διόδου με την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης εγγραφής (V_{write}) στα ηλεκτρόδια της διάταξης, δηλαδή ανάμεσα στα ηλεκτρόδια Bit Line (BL) και Word line (WL). Η ανάγνωση της κατάστασης αγωγιμότητας της διάταξης γίνεται συνήθως μέσω εφαρμογής μιας μικρότερης τάσης ανάγνωσης (V_{read}) στο ένα από τα δυο ηλεκτρόδια (πχ ηλεκτρόδιο BL) και ανίχνευση του ρεύματος από το άλλο ηλεκτρόδιο (πχ ηλεκτρόδιο WL). Η διαγραφή της διάταξης γίνεται συνήθως με μια τάση διαγραφής (V_{erase}) αντίθετης συνήθως πολικότητας από την τάση εγγραφής. Οι λογικές καταστάσεις 0 και 1 αντιστοιχούν σε καταστάσεις διαφορετικής αγωγιμότητας της διάταξης. Συνήθως η διαφορά της αγωγιμότητας μεταξύ των δυο καταστάσεων διαφέρει κατά κάποιες τάξεις μεγέθους. Στη γεωμετρία διασταυρωμένων ηλεκτροδίων, το κελί της μνήμης αποτελείται από μια μόνο διόδο. Έτσι με τη γεωμετρία αυτή, μπορεί να επιτευχθεί πολύ μεγάλη πυκνότητα κελιών²⁶ (=αριθμός κελιών/μονάδα επιφάνειας).

Στο σχήμα 2β φαίνεται το σχηματικό της διάταξης συνδυασμού πυκνωτή / τρανζίστορ²⁸. Στη περίπτωση αυτή, το ενεργό στοιχείο της μνήμης είναι το υλικό που βρίσκεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια του πυκνωτή. Η κατάσταση της μνήμης αυτής ανιχνεύεται μέσω του ρεύματος του καναλιού του τρανζίστορ. Για την εγγραφή μιας κατάστασης στον ενεργό πυκνωτή, εφαρμόζεται κατάλληλη τάση εγγραφής μεταξύ των ηλεκτροδίων BL (Bit line) και PL (Plate line) ενώ ταυτόχρονα το κανάλι του τρανζίστορ παραμένει ανοιχτό μέσω κατάλληλης τάσης στο ηλεκτρόδιο WL (Word line). Ανάλογα με την πολικότητα της τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων BL και PL, στον ενεργό πυκνωτή αποθηκεύεται η λογική κατάσταση 0 ή 1. Για τη διαδικασία ανάγνωσης, εφαρμόζεται τάση κατάλληλης πολικότητας ανάμεσα στα ηλεκτρόδια BL και PL, ενώ το κανάλι του τρανζίστορ παραμένει ανοιχτό μέσω τάσης στο ηλεκτρόδιο

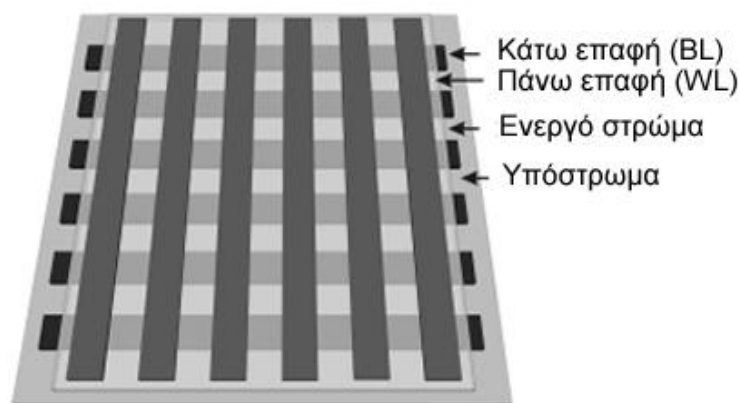
WL. Στη διάταξη μνήμης 1T1C, κάθε κελί αποτελείται από έναν πυκνωτή και ένα τρανζίστορ. Κατά συνέπεια, η πυκνότητα κελιών που μπορεί να επιτευχθεί είναι κατά πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη της αρχιτεκτονικής των διασταυρωμένων ηλεκτροδίων.

Στο σχήμα 2γ φαίνεται η διάταξη του τρανζίστορ. Το ενεργό στοιχείο το οποίο είναι υπεύθυνο για τα φαινόμενα μνήμης βρίσκεται στο διηλεκτρικό του τρανζίστορ. Το στοιχείο αυτό είναι υπεύθυνο για τη μεταβολή της τάσης κατωφλίου του τρανζίστορ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τελευταία διάταξη είναι όμοια με τις σημερινές διατάξεις ημιαγωγικής μνήμης Flash. Για την εγγραφή της διάταξης αυτής εφαρμόζεται κατάλληλη τάση εγγραφής ανάμεσα στα ηλεκτρόδια BL και WL. Έτσι στο ενεργό διηλεκτρικό του τρανζίστορ αποθηκεύεται η λογική κατάσταση 0 ή 1. Κάθε λογική κατάσταση 0 ή 1 αντιστοιχεί σε διαφορετική τάση κατωφλίου του τρανζίστορ. Για τη διαδικασία ανάγνωσης της πληροφορίας της μνήμης, εφαρμόζεται μια τάση ανάγνωσης (συνήθως μικρότερη από την τάση εγγραφής) ανάμεσα στα ηλεκτρόδια BL και WL. Με τον τρόπο αυτό ανιχνεύεται ένα ρεύμα ανάγνωσης του καναλιού του τρανζίστορ μέσω του ηλεκτροδίου BL. Η στάθμη του ρεύματος ανάγνωσης μεταφράζεται σε διαφορετική τιμή της τάσης κατωφλίου του τρανζίστορ, και έτσι είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ των λογικών καταστάσεων 0 και 1 του τρανζίστορ. Με τη διάταξη του τρανζίστορ είναι δυνατή η επίτευξη σαφώς μεγαλύτερης πυκνότητας κελιών σε σχέση με τη διάταξη 1T1C του σχήματος 2β. Ωστόσο η πυκνότητα κελιών της διάταξης αυτής είναι μικρότερη από αυτήν των διασταυρωμένων κελιών του σχήματος 2α. Αυτό συμβαίνει διότι το τρανζίστορ είναι μια πιο ογκώδης διάταξη σε σχέση με τη δίοδο.

1.2.1 Διατάξεις διόδων ή αντιστάσεων δυο ηλεκτροδίων

Οι διατάξεις διόδων ή αντιστάσεων υλοποιούνται συνήθως με την αρχιτεκτονική των διασταυρωμένων ηλεκτροδίων²⁷. Ένα απλοποιημένο σχηματικό της αρχιτεκτονικής των διασταυρωμένων ηλεκτροδίων παρουσιάστηκε στο σχήμα 2α. Η φυσική γεωμετρία της αρχιτεκτονικής των διασταυρωμένων ηλεκτροδίων φαίνεται στο σχήμα 3.

Το ενεργό υλικό, το οποίο είναι υπεύθυνο για τα φαινόμενα μνήμης βρίσκεται σε μια συστοιχία κάθετων μεταξύ τους ηλεκτροδίων (σχήμα 3α). Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι τα ηλεκτρόδια BL και WL, όμοια με τις υπόλοιπες αρχιτεκτονικές. Η επιλογή κάθε κελιού μνήμης ορίζεται με την εφαρμογή μιας τάσης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια BL και WL. Το πλεονέκτημα με τη δομή αυτή, είναι ότι είναι δυνατή η κατακόρυφη τοποθέτηση (ή ολοκλήρωση) τέτοιων δομών, επιτυγχάνοντας μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα κελιών μνήμης.



Σχήμα 3. Γεωμετρία διασταυρωμένων ηλεκτροδίων²⁹ (cross-bar geometry).

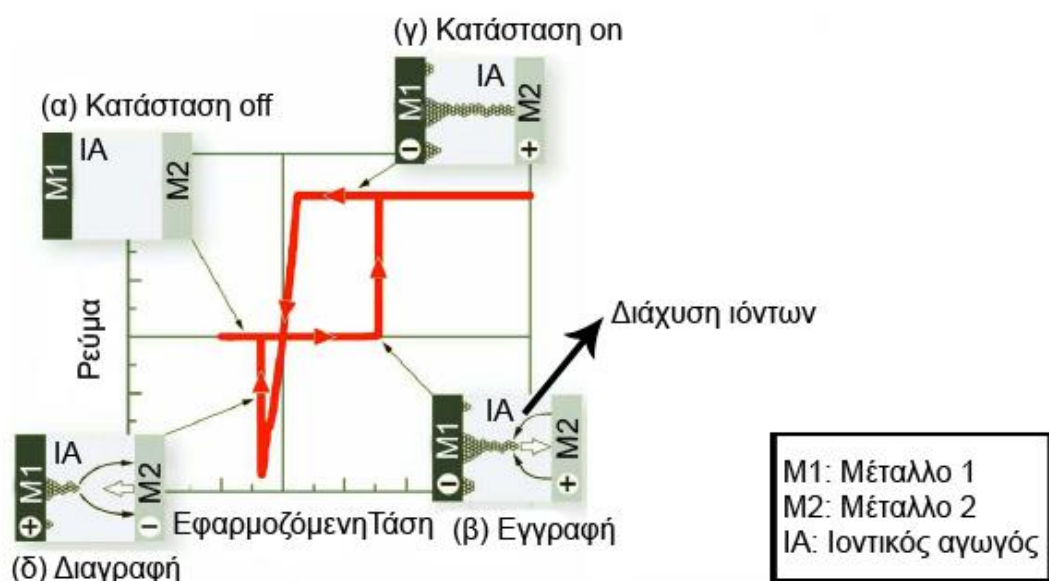
Ανεξάρτητα από τους φυσικούς μηχανισμούς των φαινομένων μνήμης, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, η αρχή λειτουργίας της μνήμης αυτής στηρίζεται στη μόνιμη μεταβολή της αγωγιμότητας του ενεργού υμενίου με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια του υμενίου. Τα εν λόγω φαινόμενα μνήμης είναι γνωστά στη βιβλιογραφία ως φαινόμενα μεταβολής της αντίστασης (resistive memory effects²⁹⁻³²) Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εγγραφή της κατάστασης 0 ή 1. Για παράδειγμα, η κατάσταση 0 αντιστοιχεί σε μικρή τιμή της αγωγιμότητας (ή υψηλή τιμή αντίστασης R), ενώ η κατάσταση 1 σε μεγάλη (ή χαμηλή τιμή αντίστασης r). Στο σχήμα 4 έχει σχεδιαστεί ένα απλοποιημένο μοντέλο της αρχής λειτουργίας της μνήμης αυτής.



Σχήμα 4. Αρχή λειτουργίας της μνήμης μεταβολής της αντίστασης (resistive memory).

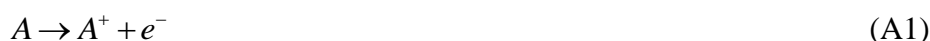
Αν ανατρέξει κανείς στη βιβλιογραφία, θα συνειδητοποιήσει ότι οι μηχανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για το φαινόμενο αυτό σε οργανικές διατάξεις μνήμης είναι αρκετοί. Ανεξάρτητα από το φυσικό φαινόμενο, η μεταβολή της αγωγιμότητας με την εφαρμογή μιας τάσης σε μια τέτοια διάταξη μνήμης, οφείλεται στη μεταβολή της συγκέντρωσης n των φορέων αγωγιμότητας μέσα στο ενεργό φιλμ, ή στη μεταβολή της ευκινησίας μ των φορέων αυτών. Βέβαια δεν αποκλείεται και ο συνδυασμός των δυο αυτών φαινομένων. Συχνά στη βιβλιογραφία η περιγραφή των φυσικών φαινομένων δεν είναι πλήρης, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις είναι ανεπαρκής²⁶. Ωστόσο είναι δυνατή η κατηγοριοποίηση των φαινομένων στα παρακάτω:

Α. Όταν κατά την κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας, το ρεύμα είναι εντοπισμένο σε μικρές περιοχές του εμβαδού της διάταξης, τότε στη βιβλιογραφία το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό και ως νηματοειδής αγωγιμότητα³³⁻³⁷ (filamentary conduction). Μια συνηθισμένη περίπτωση νηματοειδούς αγωγιμότητας είναι αυτή της δημιουργίας μιας αγώγιμης γέφυρας μέσα στο ενεργό υλικό και μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αγώγιμες αυτές γέφυρες είναι εντοπισμένες σε μικρές περιοχές του εμβαδού της διάταξης. Στην περίπτωση αυτή αυξάνει και η ευκινησία μ των φορέων αγωγιμότητας αλλά και η συγκέντρωση η των ίδιων των φορέων. Στο σχήμα 5 φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα του μηχανισμού αυτού.



Σχήμα 5. Αρχή λειτουργίας της μνήμης νηματοειδούς αγωγιμότητας³⁸. **(α)** Κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας. **(β)** Εγγραφή της διάταξης. **(γ)** Κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας. **(δ)** Διαγραφή της κατάστασης υψηλής αγωγιμότητας και μετάβαση στην κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας.

Κατά την κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας το ενεργό υμένιο συμπεριφέρεται σαν μονωτής (σχήμα 5α), αφού δεν έχει δημιουργηθεί ακόμα η αγώγιμη γέφυρα μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Η εγγραφή της διάταξης γίνεται ηλεκτρικά (σχήμα 5β). Με την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης στα ηλεκτρόδια της διάταξης, δημιουργούνται κατιόντα στο μέταλλο 1 (ή μέταλλο A) σύμφωνα με την αντίδραση οξείδωσης:

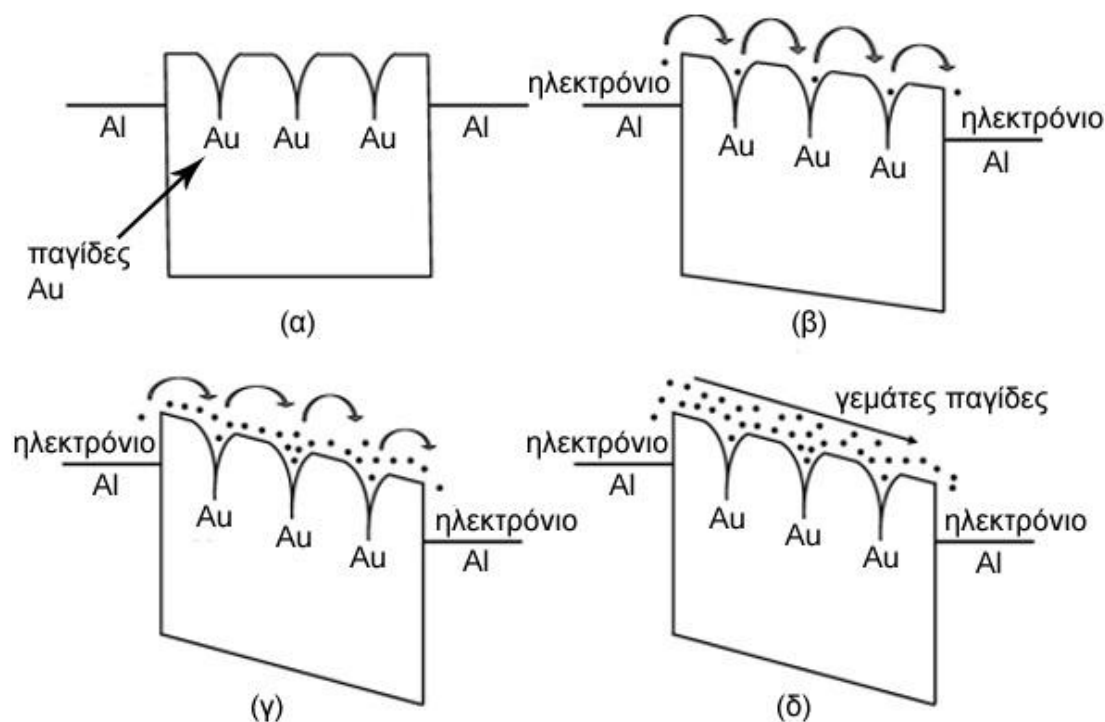


Τα ιόντα αυτά οδηγούνται προς το μέταλλο 2 δημιουργώντας έτσι με την πάροδο του χρόνου μια αγώγιμη γέφυρα μεταξύ των μετάλλων 1 και 2 (σχήμα 2γ για την κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας). Η διαγραφή της κατάστασης υψηλής αγωγιμότητας (άρα και η καταστροφή της αγώγιμης γέφυρας) γίνεται με την εφαρμογή τάσης αντίθετης πολικότητας στα ηλεκτρόδια της διάταξης (σχήμα 5δ).

Κατά τη διαγραφή της διάταξης τα κατιόντα A^+ επιστρέφουν στο μέταλλο 1 ή A και εκεί λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής:



B. Παρόμοια φαινόμενα μνήμης έχουν παρατηρηθεί στις περιπτώσεις κατά τις οποίες υπάρχει μεταφορά φορέων αγωγιμότητας (ηλεκτρονίων ή οπών) μεταξύ κατάλληλων δοτών και αποδεκτών. Συνήθως η αγωγιμότητα των φορέων επιτυγχάνεται με τη μετακίνηση ενός φορέα από ένα δότη σε έναν αποδέκτη. Μια συνηθισμένη περίπτωση ενός τέτοιου συστήματος είναι η εισαγωγή νανοσωματιδίων (nanoparticles) σε κατάλληλη μήτρα, όπως για παράδειγμα αυτή του οργανικού ημιαγωγού, η οποία ευνοεί τα φαινόμενα μεταφοράς των ηλεκτρονίων ή των οπών³⁹⁻⁴².

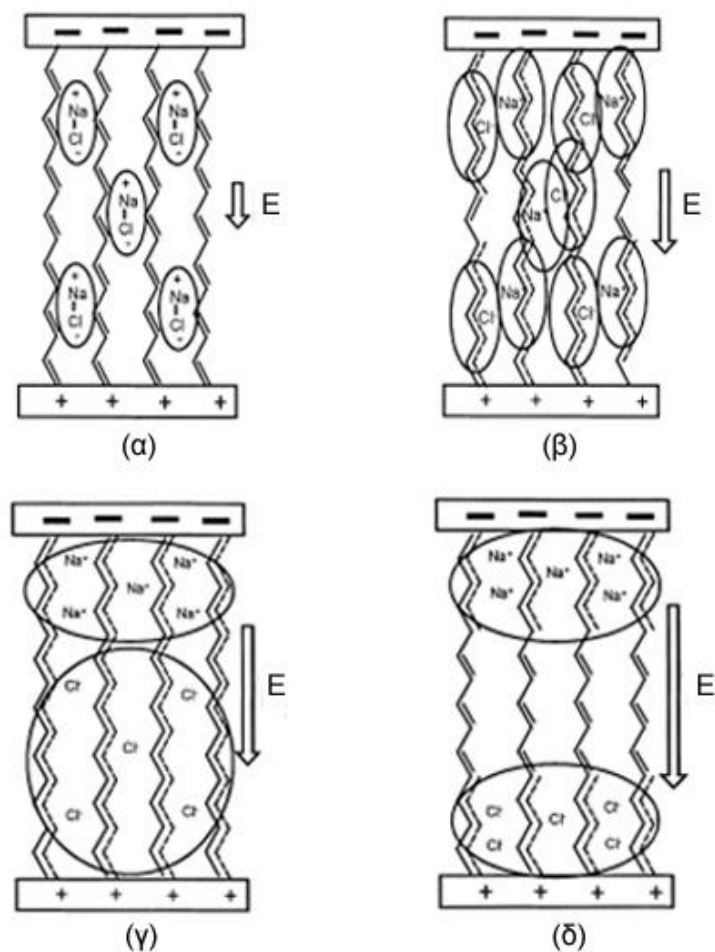


Σχήμα 6. Αρχή λειτουργίας διόδου πρόσμιξης νανοσωματιδίων (NPs) σε πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου (PS) η οποία ευνοεί τα φαινόμενα μεταφοράς των ηλεκτρονίων ή των οπών⁴³.

Τα νανοσωματίδια δρουν σαν δέκτες / δότες των φορέων αγωγιμότητας, μεταβάλλοντας έτσι την ευκινησία μ των φορέων αγωγιμότητας μέσα στο σύνθετο αυτό φιλμ. Στο σχήμα 6 παρουσιάζεται με λεπτομέρεια ο μηχανισμός αγωγιμότητας⁴³ σύνθετου φιλμ πολυ(στυρενίου) (PS) με νανοσωματίδια χρυσού (Au NPs). Το φιλμ αυτό βρίσκεται ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια αλουμινίου (Al). Τα νανοσωματίδια Au δρουν σαν πηγάδια δυναμικού μέσα στην πολυμερική μήτρα (σχήμα 6α). Εφαρμόζοντας μια μικρή τάση στα ηλεκτρόδια της διάταξης (σχήμα 6β), παρατηρείται μικρή τιμή της αγωγιμότητας διότι οι φορείς κινούνται μέσα στο φιλμ

μέσω των πηγαδιών δυναμικού των νανοσωματιδίων του Au. Καθώς αυξάνεται η τάση (σχήμα γ και δ) τα πηγάδια δυναμικού έχουν γεμίσει με φορείς αγωγιμότητας και η μεταφορά και η ευκινησία των φορέων αυξάνει ακαριαία. Τη στιγμή αυτή η διάταξη βρίσκεται σε μια μόνιμη κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας. Παρόμοια φαινόμενα μνήμης συναντώνται σε συμπλέγματα μεταφοράς φορτίου^{27, 44-45} (charge transfer complexes). Ένα τέτοιο σύμπλεγμα είναι ένας συνδυασμός δυο μορίων εκ των οποίων το ένα δρα σαν αποδέκτης και το άλλο σαν δότης ηλεκτρονίων (Donor-acceptor complexes). Ένα σύμπλεγμα μεταφοράς φορτίου μπορεί να είναι και ένα μεγάλο μόριο όπου μια ομάδα του δρα σαν δότης και μια άλλη σαν αποδέκτης ηλεκτρονίων. Η τοπική παγίδευση ηλεκτρονίων σε έναν αποδέκτη ενδέχεται να μεταβάλει τόσο τη συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας η μέσα στο φιλμ όσο και την ευκινησία τους μ.

Γ. Σε διάφορες εργασίες έχει αναφερθεί ότι προσθέτοντας μόρια με ευκίνητα ιόντα σε κατάλληλα οργανικά υμένια, τα υμένια αυτά με την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης μετατρέπονται από μονωτές σε ιοντικοί αγωγοί⁴⁶⁻⁴⁷.



Σχήμα 7. Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροχημικής μνήμης τύπου διόδου. Η μνήμη αυτή δημιουργείται προσθέτοντας μόρια NaCl με μήτρα πολυ(φαινυλο-ακετυλενίου)⁴⁸.

Συνήθως η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται με την προσθήκη άλατος χλωριούχου νατρίου (NaCl) σε πολυμερική μήτρα. Στο σχήμα 7 περιγράφεται η λειτουργία μιας τέτοιας διόδου. Η διόδος αυτή αποτελείται από σύνθετο φιλμ πολυ(φαινυλο-ακετυλενίου) με προσμίξεις NaCl⁴⁸. Με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου E το άλας NaCl δίσταται. Όταν το πεδίο είναι μικρό (σχήμα 7α-β), τα ιόντα Na^+ και Cl^- , δεν έχουν διαχωριστεί πλήρως και δεν παρατηρούνται φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου. Στην περίπτωση αυτή η ηλεκτρονική αγωγιμότητα του υμενίου είναι μικρή. Καθώς το πεδίο αυξάνει (σχήμα 7γ-δ) εμφανίζονται φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου, λόγω της συσσώρευσης των ιόντων Na^+ και Cl^- στις διεπιφάνειες. Τα ιόντα αυτά υποβοηθούν την έγχυση των ηλεκτρονίων / οπών από τα ηλεκτρόδια στο υμένιο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας αρκετές τάξεις μεγέθους. Ομοίως με τις προηγούμενες περιπτώσεις, είναι δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ δυο καταστάσεων υψηλής και χαμηλής αγωγιμότητας.

1.2.2 Διατάξεις τρανζίστορ τριών ηλεκτροδίων

Σε γενικές γραμμές στη βιβλιογραφία παρατηρούνται κυρίως δυο είδη μνημών οι οποίες υλοποιούνται χρησιμοποιώντας τη διάταξη του τρανζίστορ (διάταξη τριών ακροδεκτών). Το ένα είδος πολυμερικής μνήμης είναι η σιδηροηλεκτρική μνήμη (polymer ferroelectric memory) η λειτουργία της οποίας στηρίζεται στο φαινόμενο του σιδηροηλεκτρισμού που παρουσιάζουν ορισμένα πολυμερή. Το δεύτερο είδος είναι η μνήμη νανοσωματιδίων (polymer nanoparticle memory) και η λειτουργία της στηρίζεται σε φαινόμενα παγίδευσης φορτίων (ηλεκτρονίων ή οπών) σε κατάλληλα νανοσωματίδια.

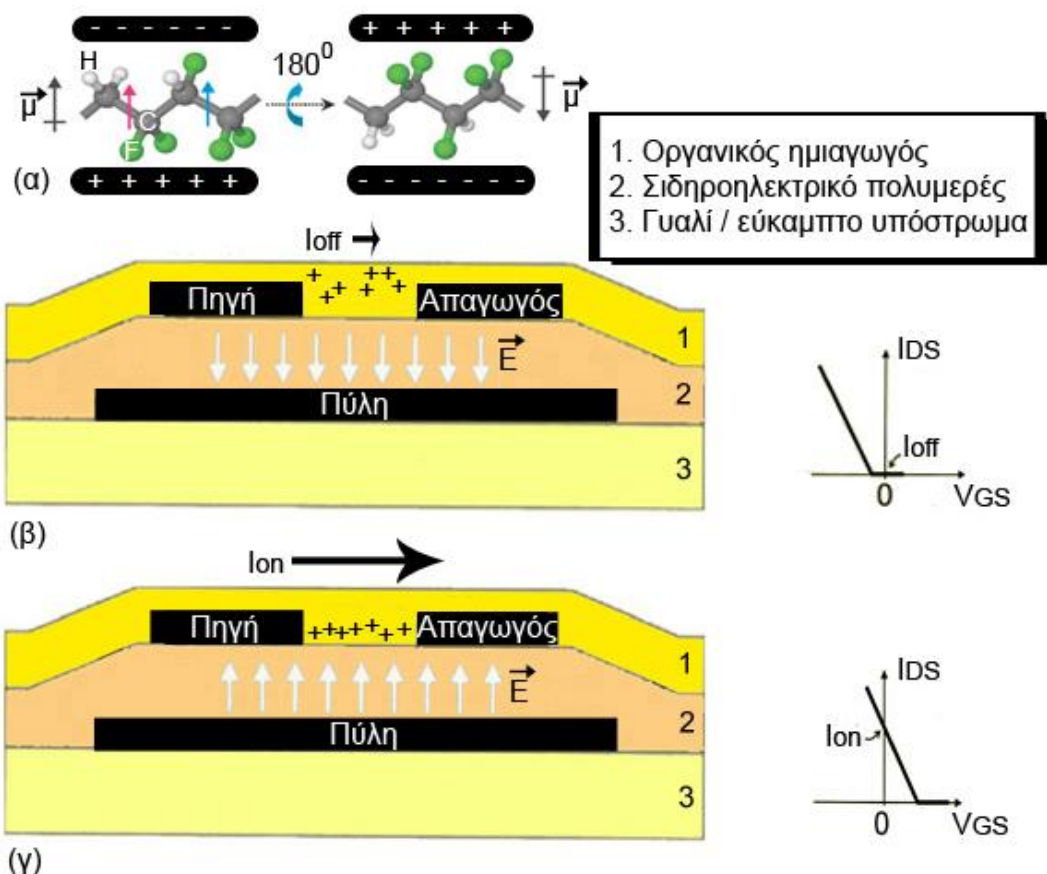
1.2.2.1 Σιδηροηλεκτρικές μνήμες

Ορισμένα πολυμερή, όπως αυτό του σχήματος εμφανίζουν σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες⁴⁹⁻⁵⁰. Τα πολυμερή αυτά έχουν στην αλυσίδα τους κάποιες χαρακτηριστικές πολικές ομάδες (όπως για παράδειγμα η ομάδα του $-CF_2$ του πολυμερούς PVDF).

Παρουσία εξωτερικής τάσης στο ηλεκτρόδιο της πύλης η διπολική ροπή του ηλεκτρολύτη είναι τέτοια ώστε να δημιουργείται το οριζόντιο κανάλι στον οργανικό ημιαγωγό. Αυτό επιτυγχάνεται με την ηλεκτροστατική συσσώρευση των ελευθέρων οπών στην διεπιφάνεια ημιαγωγού / σιδηροηλεκτρικού πολυμερούς. Η κατάσταση αυτή του σιδηροηλεκτρικού υμενίου όπως είναι φυσικό είναι μόνιμη και συνεχίζει να παραμένει ακόμη και μετά την απομάκρυνση της τάσης στο ηλεκτρόδιο της πύλης.

Κατά την ανάγνωση της κατάστασης αυτής μέσω του ρεύματος των ηλεκτροδίων της πηγής και του απαγωγού I_{DS} (σε $V_{GS}=0$ V) ανιχνεύεται κάποιο

ρεύμα I_{DS} (σχήμα 8γ). Η κατάσταση αυτή αντιστοιχεί στο λογικό 1 της μνήμης. Η διαγραφή της κατάστασης αυτής όπως είναι φυσικό επιτυγχάνεται με τάση αντίθετης πολικότητας στο ηλεκτρόδιο της πύλης. Με την ανάγνωση δύο διαφορετικών τιμών ρεύματος I_{DS} είναι δυνατή η αποθήκευση των λογικών καταστάσεων 0 και 1. Θα πρέπει να τονιστεί ότι στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα κατασκευής και μελέτης οργανικών σιδηροηλεκτρικών μνημών σε επίπεδο τρανζίστορ⁵¹⁻⁵⁶.

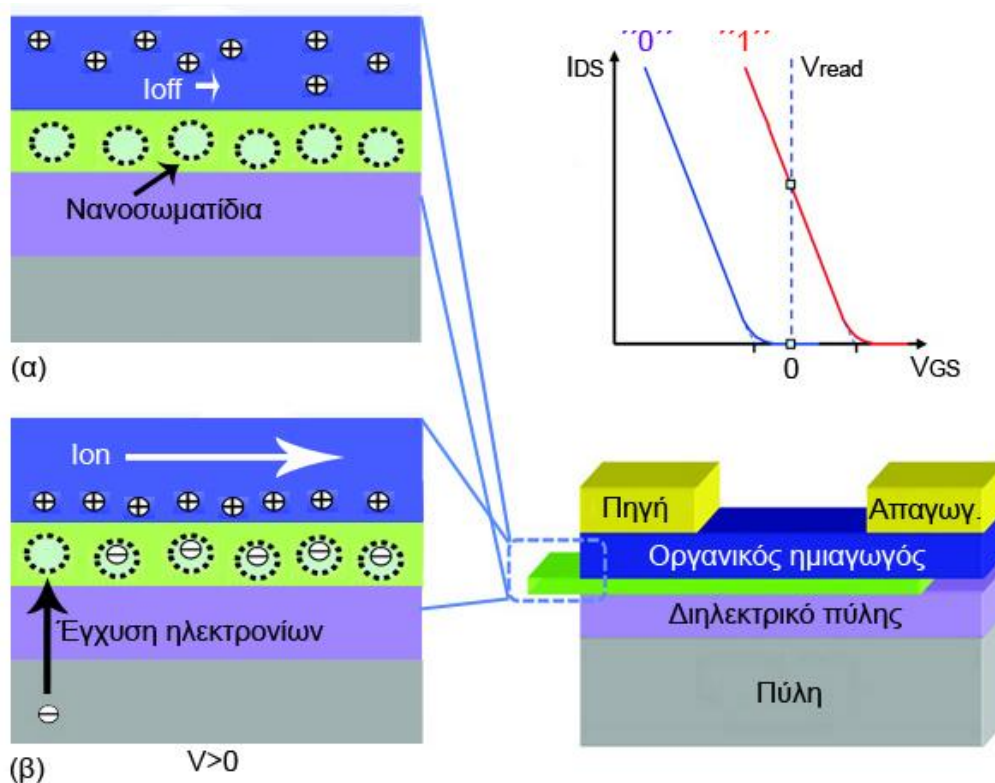


Σχήμα 8. (α) Δομή ολιγομερούς με σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες. Με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι δυνατή η ευθυγράμμιση των διπολικών ομάδων με το ηλεκτρικό πεδίο και αυτό έχει ως συνέπεια τη μόνιμη μεταβολή της μακροσκοπικής διπολικής ροπής του υμενίου του πολυμερούς. (β) Σχηματικό της δομής του οργανικού σιδηροηλεκτρικού τρανζίστορ μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων στη λογική κατάσταση 0. (γ) Σχηματικό της δομής του οργανικού σιδηροηλεκτρικού τρανζίστορ μνήμης κατά την εγγραφή της λογικής κατάστασης 1.

1.2.2.2 Μνήμες νανοσωματιδίων

Οι οργανικές μνήμες νανοσωματιδίων υλοποιούνται με κατάλληλο σύνθετο στρώμα το οποίο βρίσκεται συνήθως σε επαφή με τον οργανικό ημιαγωγό του τρανζίστορ. Το στρώμα αυτό παρασκευάζεται συνήθως με την ανάμειξη

νανοσωματιδίων σε κατάλληλη πολυμερική μήτρα. Τα νανοσωματίδια αποτελούν το μέσο παγίδευσης ηλεκτρονίων ή οπών. Η αρχή λειτουργίας της μνήμης αυτής στηρίζεται στην παρουσία ή απουσία παγιδευμένων φορτίων στα νανοσωματίδια των σύνθετων αυτών στρωμάτων.



Σχήμα 9. Σχηματικό της αρχής λειτουργίας της οργανικής μνήμης νανοσωματιδίων²⁹. (α) Η μνήμη στη λογική κατάσταση 0. (β) Η μνήμη κατά την εγγραφή της λογικής κατάστασης 1.

Στο σχήμα 9 έχει παρασταθεί η αρχή λειτουργίας την οργανικής μνήμης νανοσωματιδίων. Στο σχήμα 9α φαίνεται η λογική κατάσταση 0 του τρανζίστορ. Κατά την κατάσταση 0, στα νανοσωματίδια δεν έχουν παγιδευτεί φορτία και έτσι δεν έχει δημιουργηθεί το κανάλι στον οργανικό ημιαγωγό (p-τύπου). Ομοίως με το τρανζίστορ της σιδηροηλεκτρικής μνήμης, κατά την ανάγνωση της κατάστασης αυτής μέσω του ρεύματος των ηλεκτροδίων της πηγής και του απαγωγού I_{DS} (σε μηδενική συνήθως τάση μεταξύ πύλης και πηγής $V_{GS}=0$ V) ανιχνεύεται μηδενικό ρεύμα, $I_{DS} \sim 0$ A. Αν εφαρμοστεί μια θετική τάση στο ηλεκτρόδιο της πύλης τότε μέσω κβαντικού φαινομένου σήραγγας (quantum tunneling effect), εγχέονται ηλεκτρόνια από την πύλη στο σύνθετο στρώμα (διαμέσου του φραγμού του διηλεκτρικού) και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μόνιμη παγίδευσή τους στο πηγάδι δυναμικού των νανοσωματιδίων. Το αρνητικό αυτό παγιδευμένο φορτίο έλκει ηλεκτροστατικά τις οπές του οργανικού ημιαγωγού με αποτέλεσμα τη δημιουργία του καναλιού του τρανζίστορ. Κατά την ανάγνωση της κατάστασης αυτής (σε τάση $V_{GS}=0$ V), ανιχνεύεται κάποιο ρεύμα I_{DS} . Η κατάσταση αυτή αποτελεί το λογικό 1 (σχήμα 9β).

Αντιθέτως, η κατάσταση 1 είναι δυνατόν να διαγραφεί από τη μνήμη με την εφαρμογή μιας αρνητικής τάσης στο ηλεκτρόδιο της πύλης και την ταυτόχρονη αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια προς το ηλεκτρόδιο της πύλης. Στη βιβλιογραφία τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί διάφορες προσπάθειες κατασκευής της μνήμης αυτής με μεταλλικά νανοσωματίδια⁵⁷⁻⁶³ σε οργανικά νανοσωματίδια⁶⁴ ή σε μονοστρωματικά συστήματα⁶⁵⁻⁶⁶.

1.3 Εφαρμογές ιοντικών/ηλεκτροχημικών φαινομένων. Ηλεκτρονικές διατάξεις-βιολογικό ανάλογο

Όπως αναφέρθηκε και στο τέλος του εισαγωγικού κεφαλαίου, η παρούσα διατριβή εστιάζεται κυρίως στην κατασκευή υβριδικών μικροηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης των οποίων η αρχή λειτουργίας στηρίζεται στη μετακίνηση και παγίδευση ιόντων (κυρίως πρωτονίων) σε κατάλληλα σύνθετα πολυμερικά στρώματα. Για το λόγο αυτό, μεγάλο μέρος της διατριβής εστιάστηκε στη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς σε σύνθετους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες.

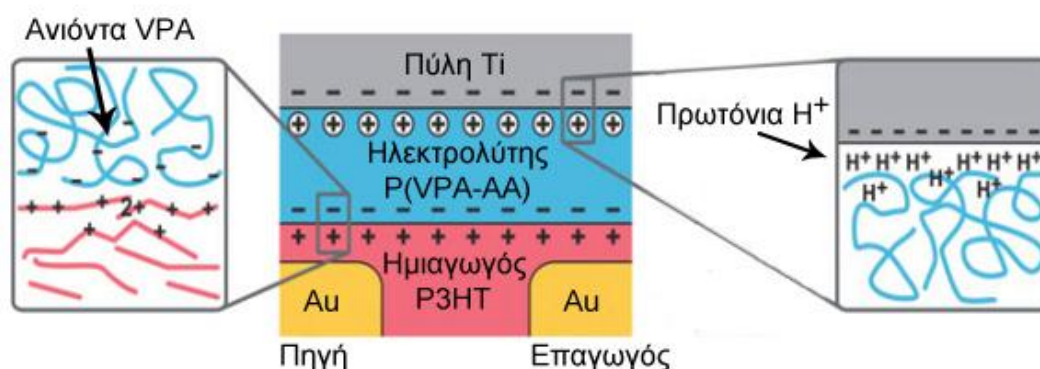
Στην παρούσα παράγραφο περιγράφονται οι υπάρχουσες καθώς επίσης και οι πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές ηλεκτροχημικών φαινομένων στις οποίες το κύριο στοιχείο είναι τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς είτε σε οργανικούς, είτε σε ανόργανους ηλεκτρολύτες. Επίσης, στο τέλος της παραγράφου γίνεται μια σύντομη παρουσίαση των ιοντικών φαινομένων που συναντώνται στους ζωντανούς οργανισμούς, φαινόμενα τα οποία είναι κυρίως γνωστά στον τομέα της νευροεπιστήμης και στον ευρύτερο κλάδο της βιοφυσικής.

1.3.1 Τεχνολογία πληροφορικής – επεξεργασίας της πληροφορίας

1.3.1.1 Διατάξεις κυκλωμάτων λογικής

Τις τελευταίες δεκαετίες η κινητήριος δύναμη της εξέλιξης της βιομηχανίας μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων, για την υλοποίηση των λογικών κυκλωμάτων ήταν η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας MOS (Metal Oxide Semiconductor). Η απαίτηση για εφαρμογές χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας οδήγησε στη συνεχή μείωση του πάχους του διηλεκτρικού του διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 με σκοπό τον έλεγχο του καναλιού του ημιαγωγού του πυριτίου Si με ολοένα και χαμηλότερες τάσεις διαμέσου του διηλεκτρικού του SiO_2 ⁶⁷. Η συνεχής απαίτηση για εφαρμογές ακόμη μικρότερης κατανάλωσης οδήγησε στη χρήση διηλεκτρικών ‘υψηλής διαπερατότητας’ (high-k dielectrics) όπως αυτά του HfO_2 , ZrO_2 τα οποία είναι δυνατόν να ελέγξουν το κανάλι του τρανζίστορ με μεγαλύτερη ικανότητα από το διηλεκτρικό SiO_2 ίδιου πάχους⁵.

Όπως είναι φυσικό η τεχνολογία των οργανικών τρανζίστορ αριθμεί σαφώς λιγότερα χρόνια εξέλιξης σε σχέση με την κλασική τεχνολογία MOS. Προς το παρόν η τεχνολογία των οργανικών τρανζίστορ βρίσκεται ακόμα κυρίως σε ερευνητικό στάδιο. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια αναζητούνται νέα διηλεκτρικά για την υλοποίηση των οργανικών τρανζίστορ. Εκτός των άλλων, βασικό χαρακτηριστικό των νέων αυτών υλικών είναι η υψηλή ισοδύναμη διηλεκτρική σταθερά, ώστε να επιτυγχάνεται ο έλεγχος του καναλιού στον οργανικό ημιαγωγό σε χαμηλές τάσεις. Μια λύση για την υλοποίηση οργανικών τρανζίστορ χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας είναι η εισαγωγή πολυμερικών ηλεκτρολυτών οι οποίοι δρουν σαν διηλεκτρικά υψηλής ισοδύναμης διηλεκτρικής σταθεράς. Η ιδιότητα των ηλεκτρολυτών (στερεάς, υγρής κατάστασης ή πολυμερικοί ηλεκτρολύτες) να δημιουργούν διεπιφανειακές χωρητικότητες (παράγραφος 2.1.1 του κεφαλαίου 2) παράγοντας τεράστια ποσά επιφανειακού φορτίου, τους καθιστά ικανούς να ελέγχουν σε χαμηλές τάσεις το κανάλι του οργανικού ημιαγωγού.



Σχήμα 10. Απλοποιημένο σχηματικό της αρχής λειτουργίας πολυμερικού ηλεκτρολυτικού τρανζίστορ⁶⁸.

Στο σχήμα 10 παρουσιάζεται η δομή ενός τέτοιου ηλεκτρολυτικού τρανζίστορ⁶⁸. Στην εργασία αυτή, ο ηλεκτρολύτης που επιλέχθηκε ήταν ένα τυχαίο συμπολυμερές βύνιλο-φωσφορικού οξέος και ακρυλικού οξέως (P(VPA-AA)). Ο P(VPA-AA) είναι ένας πρωτονικός ηλεκτρολύτης και με την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των πρωτονίων H^+ από το ανιόν του VPA. Με τον τρόπο αυτό παρουσιάζεται μεγάλη διεπιφανειακή συγκέντρωση φορτίων στις διεπιφάνειες που ορίζει ο ηλεκτρολύτης P(VPA-AA). Όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα μια αρνητική τάση στο ηλεκτρόδιο του τιτανίου Ti είναι δυνατόν να συσσωρεύσει (μέσω του πολυμερικού ηλεκτρολύτη) θετικά φορτία (οπές) στη διεπιφάνεια του οργανικού ημιαγωγού P3HT (πολυ-θειοφένιο). Ο έλεγχος του καναλιού του ημιαγωγού P3HT που βρίσκεται ανάμεσα σε ηλεκτρόδια χρυσού Au επιτυγχάνεται με χαμηλές τάσεις (ίσες με 1 Volt), ενώ οι χρόνοι απόκρισης του εν λόγω τρανζίστορ κυμαίνονται στα επίπεδα του msec⁶⁹. Οι επιδόσεις αυτές είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για εφαρμογές χαμηλού κόστους, οι οποίες εκτός των άλλων

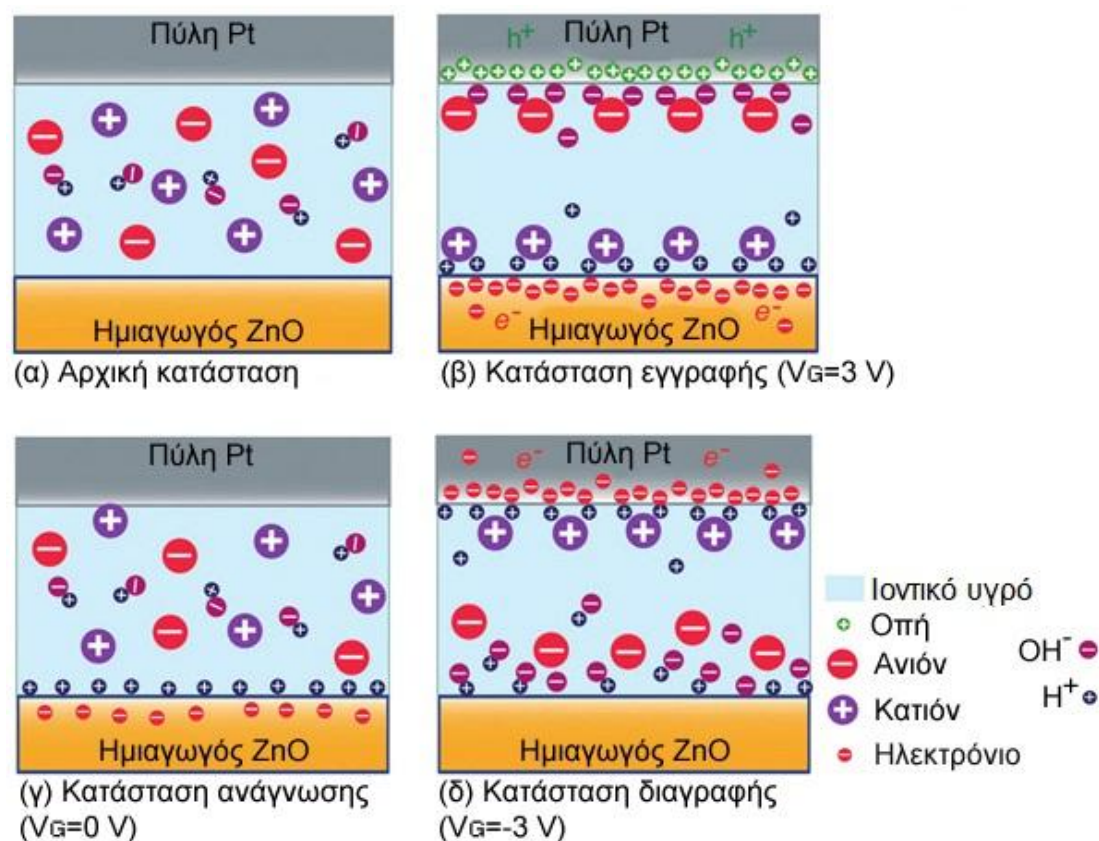
απαιτούν λογικά κυκλώματα για την υλοποίησή τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι την τελευταία πενταετία έχει παρουσιαστεί μια σειρά εργασιών από διάφορα ερευνητικά εργαστήρια με σκοπό την κατασκευή και κατανόηση της λειτουργίας ηλεκτρολυτικών τρανζίστορ όπως αυτό που περιγράφηκε παραπάνω⁷⁰⁻⁷⁵.

1.3.1.2 Διατάξεις κυκλωμάτων μνήμης

Η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας επεξεργασίας της πληροφορίας οδήγησε τα τελευταία χρόνια στην κυκλοφορία φορητών ηλεκτρονικών συσκευών χαμηλού κόστους και κατανάλωσης ενέργειας, όπως για παράδειγμα, φορητές συσκευές ανάγνωσης πολυμέσων και διαχείρισης πληροφοριών. Η αγορά αυτή οδήγησε στην αυξημένη ανάγκη μικροηλεκτρονικών διατάξεων αποθήκευσης και διαχείρισης της πληροφορίας. Οι διατάξεις αποθήκευσης της πληροφορίας (διατάξεις μνήμης μόνιμης αποθήκευσης της πληροφορίας) αποτελούν ουσιώδες τμήμα κάθε φορητής ηλεκτρονικής συσκευής. Σε γενικές γραμμές οι παραπάνω φορητές συσκευές μοιράζονται ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά όσον αφορά τις απαιτήσεις τους για αποθήκευση της πληροφορίας, όπως είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής, η αξιοπιστία λειτουργίας και η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.2, τα τελευταία χρόνια υπάρχουν αρκετά παραδείγματα μελέτης και κατασκευής οργανικών διατάξεων μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων (μη πτητικές μνήμες ή non volatile memories), η λειτουργία των οποίων βασίζεται σε διαφορετικά φυσικά φαινόμενα. Με την ίδια λογική, στη βιβλιογραφία αρχίζουν να εμφανίζονται εργασίες που αφορούν τη μελέτη σε πρώτο στάδιο και την αξιολόγηση σε δεύτερο, κατασκευής μιας μη πτητικής μνήμης, η λειτουργία της οποίας βασίζεται στη μετακίνηση και αποθήκευση ιόντων σε κατάλληλα στρώματα. Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται ένα τέτοιο πρόσφατο παράδειγμα μελέτης μιας τέτοιας μνήμης⁷⁶.

Ένα απλοποιημένο σχηματικό της αρχής λειτουργίας της μνήμης αυτής φαίνεται στο σχήμα 11. Το ενεργό υμένιο της διάταξης αυτής βρίσκεται ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt) και ημιαγωγού οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO). Το ενεργό υμένιο είναι ένα ιοντικό υγρό (ionic liquid ή IL) στο οποίο έχει εισαχθεί με κατάλληλη μέθοδο ένα μικρό ποσοστό νερού (~500 ppm). Το νερό κατά τη διάστασή του δημιουργεί ανιόντα OH^- και πρωτόνια H^+ . Στο σχήμα 11α φαίνεται η διάταξη χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, μεγάλο μέρος των μορίων του παραμένει αδιάστατο. Στο σχήμα 11β σχεδιάζεται η διαδικασία εγγραφής της διάταξης, εφαρμόζοντας μια θετική τάση ($V_G=3\text{ V}$) στο ηλεκτρόδιο της Pt. Κατά τη διαδικασία εγγραφής, συσσωρεύονται κατιόντα H^+ στην επιφάνεια του ημιαγωγού ZnO σύμφωνα με την αντίδραση αναγωγής:



Σχήμα 11. Σχηματική παράσταση της αρχής λειτουργίας της μνήμης μεταφοράς και αποθήκευσης ιόντων⁷⁶. **(α)** Αρχική κατάσταση της μνήμης απουσία εξωτερικού πεδίου. **(β)** Κατάσταση εγγραφής της μνήμης με την εφαρμογή θετικής τάσης στο ηλεκτρόδιο Pt. **(γ)** Κατάσταση ανάγνωσης της μνήμης μέσω του οριζόντιου καναλιού του ημιαγωγού ZnO. **(δ)** Κατάσταση διαγραφής της μνήμης με την εφαρμογή αρνητικής τάσης στο ηλεκτρόδιο Pt. **(ε)** Επεξηγηματικός πίνακας συμβόλων που χρησιμοποιούνται στα σχήματα (α)-(δ).



Η αντίδραση αυτή της αναγωγής είναι ικανή να μεταβάλει τις ιδιότητες ηλεκτρονικής μεταφοράς στο κανάλι του ημιαγωγού. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η ανάγνωση της κατάστασης εγγραφής (σχήμα 11γ), εφαρμόζοντας μηδενική τάση στο ηλεκτρόδιο Pt και ανιχνεύοντας το οριζόντιο ρεύμα του καναλιού του ημιαγωγού. Η διαγραφή της διάταξης (σχήμα 11δ) επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας τάση αντίθετης πολικότητας στο ηλεκτρόδιο Pt ($V_G=-3\text{ V}$). Σε συνθήκες διαγραφής, στην επιφάνεια του ημιαγωγού ZnO λαμβάνει χώρα η αντίθετη αντίδραση οξείδωσης:



Μετά τη διαδικασία διαγραφής, μεγάλο μέρος των απορροφημένων ιόντων H^+ απομακρύνεται από την επιφάνεια του ημιαγωγού και αυτός αποκτά τις αρχικές ιδιότητες ηλεκτρονικής μεταφοράς, οι οποίες είναι δυνατόν να ξανανιχνευτούν μέσω της διαδικασίας ανάγνωσης (σχήμα γ). Η μνήμη αυτή βρίσκεται ακόμα σε βασικά

στάδια ανάπτυξης και δεν έχουν ανακοινωθεί ακόμη λεπτομέρειες όσον αφορά θέματα αξιοπιστίας και επιδόσεων. Ωστόσο, από την πρώτη αυτή μελέτη είναι δυνατή η λειτουργία της σε αρκετά μικρές τιμές τάσεων⁷⁶ (~3 V).

1.3.1.3 Άλλες εφαρμογές

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται εν συντομία εφαρμογές ηλεκτρολυτών όπως έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία τα τελευταία χρόνια και ανήκουν στον ευρύτερο τομέα της μικροηλεκτρονικής. Έτσι, παρατηρείται ένα ευρύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών φαινομένων στη νανοκλίμακα. Νέες μικροηλεκτρονικές διατάξεις εμφανίζονται στο προσκήνιο οι οποίες βασίζονται σε ιοντικά (ionic conductivity effects), ηλεκτρονικά (electronic conductivity effects) ή μεικτά (mixed conductivity effects) φαινόμενα μεταφοράς.

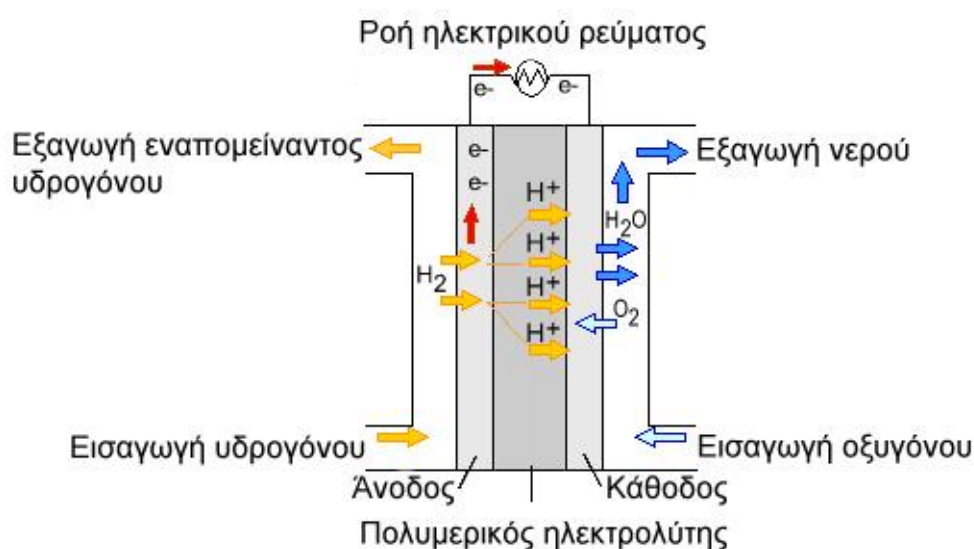
Αξίζει να σημειωθεί ότι την τελευταία πενταετία ακόμη και ο όρος ‘νανοϊοντική’⁷⁷⁻⁷⁸ (iontronics ή nanoionics) έχει εισαχθεί από την επιστημονική κοινότητα για να περιγράψει διατάξεις των οποίων η βασική αρχή λειτουργίας στηρίζεται σε ιοντικά φαινόμενα μεταφοράς στη νανοκλίμακα. Οι ‘νανοϊοντικές’ αυτές νανοδιατάξεις έχουν διάφορους προσανατολισμούς, από παραδοσιακές εφαρμογές αρχιτεκτονικής (μνήμης και λογικής) υπολογιστών Von-Neumann^{30, 36, 78-80}, μέχρι μη παραδοσιακές όπως για παράδειγμα εφαρμογές ανεκτικές σε σφάλματα (fault tolerant), οι οποίες αποτελούν τα βασικά δομικά στοιχεία για την υλοποίηση νευρωνικών δικτύων (neural networks) σε επίπεδο κατασκευής κυκλωμάτων⁸¹⁻⁸⁷ (hardware).

Οι εφαρμογές αυτές βρίσκονται σε ιδιαίτερα πρώιμο στάδιο, ορισμένες εκ των οποίων όμως έχουν τη δυναμική να επιφέρουν ριζικές αλλαγές στον τομέα της μικροηλεκτρονικής. Αν και οι επιδόσεις αρκετών από αυτές τις διατάξεις συγκρίνονται με αυτές των εμπορικών τους αναλόγων (αν και εφόσον υπάρχουν ανάλογες διατάξεις), ωστόσο υπάρχει μεγάλος βαθμός αβεβαιότητας όσον αφορά τους μηχανισμούς λειτουργίας τους. Για το λόγο αυτό παρουσιάζεται σήμερα έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών φαινομένων στη νανοκλίμακα.

1.3.2 Τεχνολογία κελιών υδρογόνου

Τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, λιγνίτης και φυσικό αέριο) καλύπτουν σήμερα το 85% της παγκόσμιας ανάγκης για ενέργεια⁸⁸. Η συνεχής χρήση ορυκτών καυσίμων έχει δημιουργήσει τις τελευταίες δεκαετίες δυο εξαιρετικά σημαντικά προβλήματα. Το βασικότερο πρόβλημα είναι η περιβαλλοντική καταστροφή που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια⁸⁹. Φαινόμενα όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη,

η αλλαγή των κλιματολογικών συνθηκών, η μόλυνση, η καταστροφή δασών και καλλιεργήσιμων εκτάσεων λόγω της συνεχούς εξόρισης ορυκτών καυσίμων είναι περισσότερο εμφανή από ποτέ. Το δεύτερο πρόβλημα είναι η σταδιακή εξάντληση των ορυκτών καυσίμων και η περιορισμένη διαθεσιμότητά τους. Έτσι σύμφωνα με επίσημες προβλέψεις, αναμένεται ότι μέχρι το έτος 2030, η παραγωγή ενέργειας προερχόμενη από τις πιο συνηθισμένες μορφές ορυκτών καυσίμων, θα έχει φτάσει στο μέγιστο δυνατό ρυθμό⁹⁰. Τα δυο αυτά αλληλοσυνδεόμενα προβλήματα έχουν οδηγήσει στην ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών αλλά αποδοτικών μορφών παραγωγής ενέργειας οι οποίες δε θα επιβαρύνουν το περιβάλλον.



Σχήμα 12. Απλοποιημένο σχηματικό του κελιού καυσίμου μεμβράνης πρωτονικού αγωγού (PEMFC)⁹¹.

Μια λύση που έχει προταθεί τις τελευταίες δεκαετίες είναι η παραγωγή ενέργειας μέσω του συστήματος υδρογόνου. Η εκτενής έρευνα σε παγκόσμιο επίπεδο έχει οδηγήσει στην εδραίωση του συστήματος παραγωγής ενέργειας μέσω του υδρογόνου⁹² (παραγωγή, διανομή, αποθήκευση του υδρογόνου και παραγωγή ηλεκτρισμού). Από το υδρογόνο είναι δυνατό να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα κελιά καυσίμων (fuel cells)⁹³ με απόδοση συγκρίσιμη με αυτή των θερμικών ηλεκτροπαραγωγικών σταθμών που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα. Υπάρχουν αρκετοί τύποι κελιών καυσίμων τα οποία είτε βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο είτε έχουν ήδη βρει εμπορικές εφαρμογές. Έρευνα διεξάγεται σε διάφορα είδη κελιών καυσίμων⁹⁴ όπως σε ανόργανα κελιά οξειδίων (solid oxide fuel cells), κελιά φωσφορικών οξέων (phosphoric acid fuel cells) και κελιά πρωτονικών αγωγών (proton exchange membrane fuel cells ή PEMFCs). Η τεχνολογία κελιών καυσίμου είναι δυνατόν να βρει αρκετές εφαρμογές από τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας ως και την παραγωγή ενέργειας στη βιομηχανία της αυτοκίνησης.

Ένα είδος κελιού που έχει συγκεντρώσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες είναι αυτό του πρωτονικού αγωγού. Τα κελιά πρωτονικών αγωγών αποτελούνται από μια λεπτή μεμβράνη (~50 μm) πολυμερικού ιοντικού αγωγού. Για να είναι λειτουργική η μεμβράνη αυτή θα πρέπει να παρουσιάζει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως υψηλή ιοντική ευκινησία, χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (60-100 °C) και απλές διεργασίες μαζικής κατασκευής.

Ένα απλοποιημένο σχηματικό του κελιού PEMFC παρουσιάζεται στο σχήμα 12. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου οδηγείται το καύσιμο υδρογόνο. Μέσω φαινομένων οξείδωσης στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, το αέριο υδρογόνο διασπάται μέσω της αντίδρασης:



Ταυτόχρονα λόγω της οξείδωσης, ιόντα H^+ οδηγούνται μέσω του πολυμερικού ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο. Στην κάθοδο παρέχεται οξυγόνο O_2 , το οποίο ανάγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Συνολικά η αντίδραση μπορεί να γραφεί σαν:

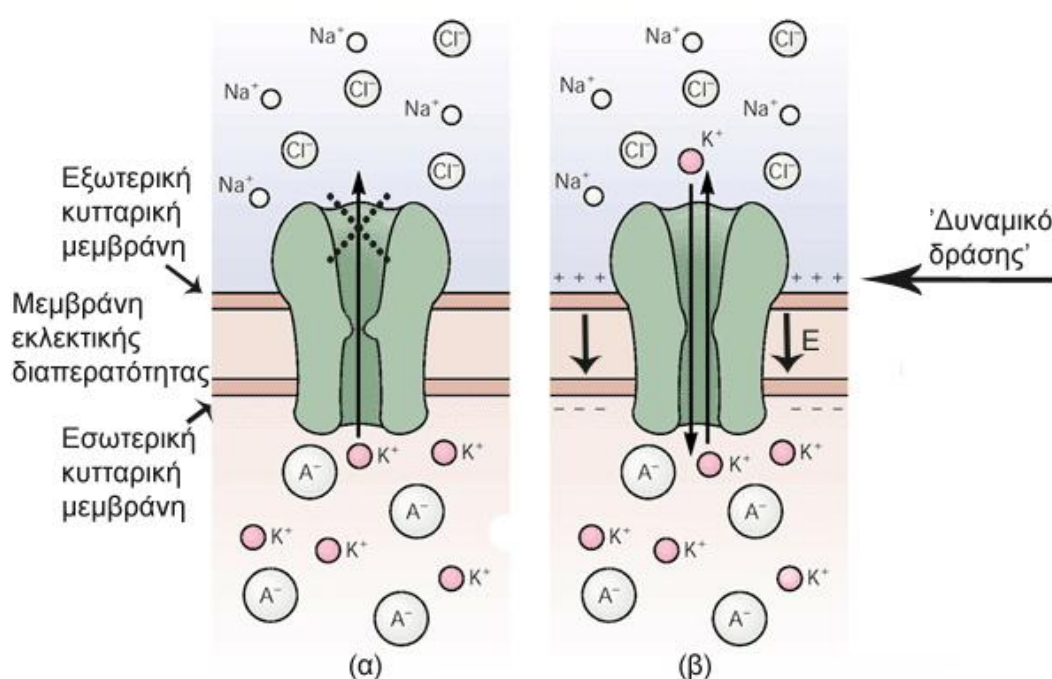


Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια δημιουργείται ροή ηλεκτρονίων και με τον τρόπο αυτό παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Αξίζει να σημειωθεί πώς το τελικό προϊόν της συνολικής διαδικασίας είναι το φιλικό προς το περιβάλλον νερό.

Ο πρωτονικός αγωγός είναι το βασικό υμένιο από το οποίο αποτελείται η προτεινόμενη μνήμη πρωτονίων της παρούσας διατριβής. Οι απαιτήσεις του πολυμερικού ηλεκτρολύτη της παρούσας εργασίας όσον αφορά την αξιοπιστία του είναι το ίδιο αυστηρές με την περίπτωση των κελιών καυσίμου. Έτσι η παρούσα μελέτη του σύνθετου πρωτονικού αγωγού, οι μηχανισμοί αγωγιμότητάς του και η αξιοπιστία του σε διάφορες συνθήκες (όπως για παράδειγμα υγρασίας και θερμοκρασίας) ενδέχεται να οδηγήσουν στη βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών αγωγιμότητας των μεμβρανών PEMFC που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

1.3.3 Βιοφυσική και Νευροεπιστήμη

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι ιδιαίτερα σημαντικά φαινόμενα σε κάθε ζωντανό οργανισμό, από τον απλούστερο μονοκύτταρο, όπως τα βακτήρια, ως τον πολυκύτταρο του ανθρώπου, ο οποίος υπολογίζεται ότι αποτελείται από 10^{14} περίπου κύτταρα. Το καλύτερο παράδειγμα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στους ζωντανούς οργανισμούς προέρχεται από την αρμονική και ακριβή λειτουργία των κυττάρων.



Σχήμα 13. (α) Απλοποιημένο σχηματικό απενεργοποιημένης (μη διαπερατής από ιόντα) κυτταρικής μεμβράνης με προσαρτημένο σε αυτήν ένα ιοντικό κανάλι Καλίου⁹⁵. (β) Η δημιουργία ενός 'δυναμικού δράσης' κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης οδηγεί στην διέλευση ιόντων K^+ από το ένα μέρος της μεμβράνης στο άλλο μέσω του ιοντικού καναλιού, εμποδίζοντας ταυτόχρονα την διέλευση των υπολοίπων ιόντων Cl^- , Na^+ και A^- .

Η βασική λειτουργία κάθε συστήματος που επεξεργάζεται πληροφορίες είναι η διάδοση, η αποθήκευση και η ανάκληση της πληροφορίας. Ένα κλασικό παράδειγμα επεξεργασίας της πληροφορίας στους ζωντανούς οργανισμούς προέρχεται από τη μελέτη των μηχανισμών επεξεργασίας των νευρικών κυττάρων. Η επεξεργασία της πληροφορίας στους νευρώνες εξαρτάται από ταχύτατες μεταβολές της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στο εσωτερικό και το εξωτερικό της μεμβράνης των κυττάρων⁹⁵. Η ευαισθησία με την οποία αποκρίνεται η διαφορά αυτή του δυναμικού σε εξωτερικά ερεθίσματα δημιουργεί δυναμικά δράσης (action potentials) κατά μήκος της μεμβράνης επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό τη διάδοση της πληροφορίας όπως φαίνεται και στο σχήμα 13. Αυτή η διαφορά δυναμικού ρυθμίζεται μέσω των ιοντικών καναλιών, μια κατηγορία μακρομορίων τα οποία είναι

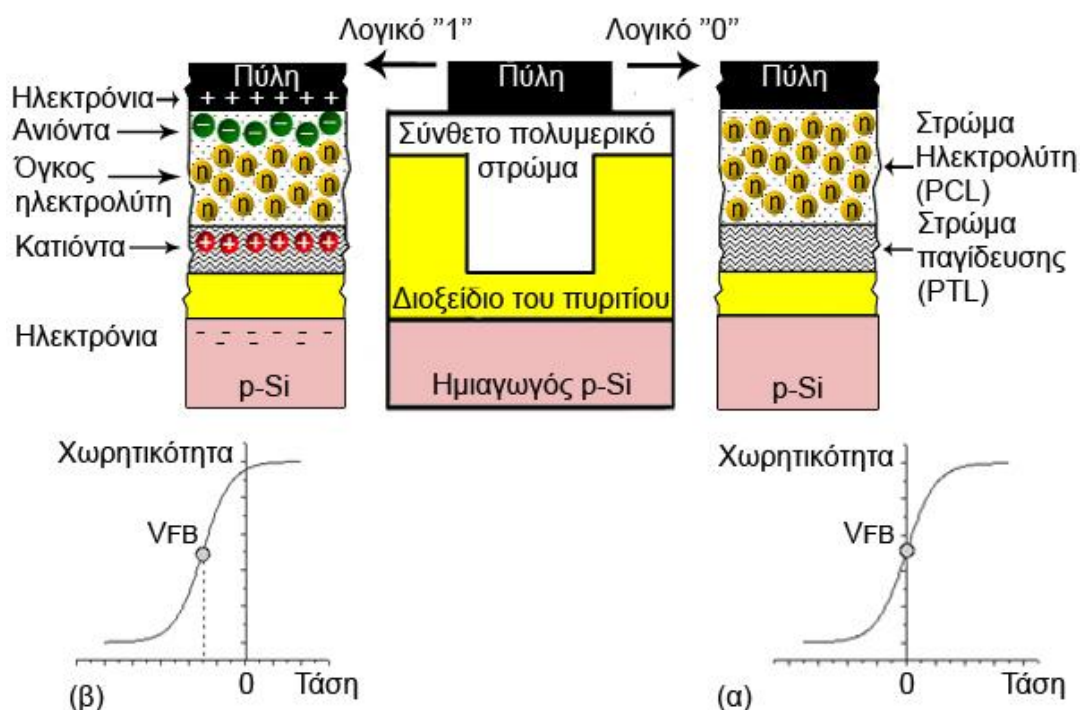
προσαρτημένα στη μεμβράνη των κυττάρων. Τα κανάλια αυτά είναι οι ρυθμιστές ροής ιόντων ανάμεσα στο εσωτερικό και το εξωτερικό ρευστό των κυττάρων. Στους ζωντανούς οργανισμούς υπάρχει μια πληθώρα καναλιών τα οποία έχουν και διαφορετικές λειτουργίες. Τα ιοντικά κανάλια έχουν δυο βασικές λειτουργίες. Αναγνωρίζουν συγκεκριμένα είδη ιόντων (Na^+ , Cl^- , K^+ ή Ca^{2+}) επιτρέποντας την εκλεκτική διέλευση κάποιου συγκεκριμένου ιόντος, ενώ επίσης ανταποκρίνονται σε εξωτερικά χημικά, μηχανικά ή ηλεκτρικά ερεθίσματα επιτρέποντας ή εμποδίζοντας τη διέλευση ιόντων. Η ικανότητά τους να άγουν ιόντα (όταν το επιτρέπουν) είναι αξιοσημείωτη, ενώ ταυτόχρονα κάθε κανάλι επιτρέπει τη διέλευση ενός ή λίγων μόνο ειδών ιόντων παρουσιάζοντας έτσι μεγάλο βαθμό επιλεκτικότητας. Για παράδειγμα, ορισμένα κανάλια παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό επιλεκτικότητας (100 περίπου φορές μεγαλύτερη) κατά τη διέλευση των ιόντων K^+ έναντι των ιόντων Na^+ . Η επιλεκτικότητα αυτή οφείλεται στη διαφορετική ηλεκτρονική δομή των ιόντων K^+ και Na^+ (το ιόν του K^+ έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα και πολώνεται ευκολότερα από το ιόν του Na^+) και στον τρόπο με τον οποίο τα δυο ιόντα αλληλεπιδρούν με τα μόρια του νερού και τα τοιχώματα των ιοντικών καναλιών.

Από τη σύντομη περιγραφή του ρόλου των ιοντικών καναλιών μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η ομαλή λειτουργία των ευαίσθητων αυτών στοιχείων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την επεξεργασία της πληροφορίας στους ανθρώπινους οργανισμούς. Η δυσλειτουργία των ιοντικών καναλιών είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση νευρολογικών και νευρομυϊκών διαταραχών στον άνθρωπο όπως η Μυοτονία⁹⁶ και η Μυασθένεια⁹⁷. Επίσης, η δυσλειτουργία αυτή είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση παθολογικών ασθενειών όπως η Κυστική Ίνωση⁹⁸. Συχνά επίσης τα ιοντικά κανάλια αποτελούν το στόχο διαφόρων τοξινών εμποδίζοντας έτσι την ομαλή λειτουργία τους. Η λεπτομερής κατανόηση της λειτουργίας και της δομής των ιοντικών καναλιών ενδέχεται μια μέρα να οδηγήσει στην ανάπτυξη στοχευμένων θεραπειών για την καταπολέμηση ενός πλήθους νευρολογικών και ψυχιατρικών διαταραχών.

1.4 Προτεινόμενη μνήμη πρωτονίων

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η αρχή λειτουργίας της μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων (non volatile memory) που προτείνεται στην παρούσα διατριβή⁹⁹. Η μνήμη αποτελείται από σύνθετα πολυμερικά στρώματα και φορείς αγωγιμότητας τα πρωτόνια. Πιο συγκεκριμένα, η μνήμη αυτή αποτελείται από ένα στρώμα σύνθετου πολυμερικού ηλεκτρολύτη πρωτονίων (proton conductive layer ή *PCL*) και ένα στρώμα το οποίο παγιδεύει τα πρωτόνια που παρέχονται από τον ηλεκτρολύτη (proton trapping layer ή *PTL*). Η υλοποίηση της μνήμης έγινε κατασκευάζοντας μια υβριδική δομή πυκνωτή η οποία συνδυάζει την κλασική τεχνολογία πυκνωτών Μετάλλου / Διοξειδίου του πυριτίου / Ημιαγωγού πυριτίου

τύπου p (p-MOS ή Metal / Oxide / p-Semiconductor) με την ενσωμάτωση του σύνθετου πολυμερικού στρώματος πάνω από το οξείδιο του πυκνωτή⁹⁹. Για την αποκλειστική μελέτη του σύνθετου αυτού στρώματος παροχής και παγίδευσης πρωτονίων, οι υβριδικές αυτές διατάξεις πυκνωτών προτιμήθηκαν συγκριτικά με τις πολυμερικές διατάξεις που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενες παραγράφους (όπως για παράδειγμα η δομή πολυμερικού transistor του σχήματος 8). Αυτό έγινε για την αποφυγή φαινομένων όπως ο ηλεκτροχημικός εμπλουτισμός του πολυμερικού ημιαγωγού με ιόντα ηλεκτρολύτη (στην περίπτωση των πολυμερικών διατάξεων)¹⁰⁰⁻¹⁰¹. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι διεργασίες που ακολουθούνται για την κατασκευή των υβριδικών αυτών διατάξεων περιγράφονται λεπτομερώς στην παράγραφο 3.4 του κεφαλαίου 3.



Σχήμα 14. Σχηματικό της αρχής λειτουργίας της μνήμης πρωτονίων. **(α)** Σχηματικό της κατανομής φορτίου του σύνθετου πολυμερικού στρώματος και της χαρακτηριστικής Χωρητικότητας-Τάσης κατά την λογική κατάσταση "0". **(β)** Σχηματικό της κατανομής φορτίου του σύνθετου πολυμερικού στρώματος και της χαρακτηριστικής Χωρητικότητας-Τάσης κατά την λογική κατάσταση "1".

Ο σύνθετος ηλεκτρολύτης (*POM/PMMA*) αποτελείται από 'μίγμα' ισχυρά όξινων ετεροπολυοξέων ($H_3[PW_{12}O_{40}]$, μόρια *POM* ή *HPW*) μέσα σε μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (*PMMA*). Ο ισχυρά όξινός χαρακτήρας των μορίων *POM*¹⁰²⁻¹⁰³ τα καθιστά ικανά κατά τη διάστασή τους να παρέχουν ελεύθερα πρωτόνια (παράγραφος 2.3 του κεφαλαίου 2), τα οποία είναι δυνατόν να κινηθούν μέσα στην πολυμερική μήτρα με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Το στρώμα παγίδευσης των πρωτονίων αποτελείται από 'μίγμα' της βάσης του αμινοανθρακενίου

($C_{14}H_{11}N$, μόρια $2AA$) μέσα σε μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα ($PMMA$). Ο βασικός χαρακτήρας των μορίων του $2AA$ ¹⁰⁴, τα καθιστά ικανά να δρουν σαν παγίδες πρωτονίων (παράγραφος 2.2.5 του κεφαλαίου 2).

Η αρχή λειτουργίας της μνήμης σε επίπεδο πυκνωτή παρουσιάζεται στο σχήμα 14. Από το σχήμα αυτό φαίνεται πως συνδυασμένα τα δυο σύνθετα στρώματα (PCL και PTL) δημιουργούν φαινόμενο παρόμοιο με αυτό του σιδηροηλεκτρισμού (ferroelectricity). Αρχικά, απουσία εξωτερικής τάσης στα ηλεκτρόδια του πυκνωτή δεν υπάρχει κάποια μακροσκοπική κατανομή φορτίου μέσα στα δυο στρώματα (σχήμα 14α). Στην περίπτωση αυτή, η χαρακτηριστική Χωρητικότητα – Τάσης ($C-V$ χαρακτηριστική) του πυκνωτή φαίνεται στο σχήμα 14α. Απουσία κάποιας εσωτερικής κατανομής φορτίου στο σύνθετο πολυμερικό στρώμα, η τάση επιπεδοποίησης ζωνών V_{FB} του πυκνωτή είναι περίπου 0 V. Η κατάσταση αυτή αποτελεί το λογικό ‘0’ της μνήμης.

Εφαρμόζοντας όμως μια θετική τάση στο ηλεκτρόδιο της πύλης του πυκνωτή, δημιουργείται μια κατάσταση πόλωσης μέσα στο υλικό λόγω μετακίνησης πρωτονίων από το στρώμα PCL στο στρώμα PLT (σχήμα 14β). Αυτή η κατάσταση πόλωσης διατηρείται και μετά από την αφαίρεση της εξωτερικής τάσης λόγω της παγίδευσης των πρωτονίων στα βασικά μόρια-παγίδες $2AA$, γεγονός που επιτρέπει την αποθήκευση της κατάστασης αυτής. Στην περίπτωση αυτή η χαρακτηριστική Χωρητικότητα – Τάσης ($C-V$ χαρακτηριστική) του πυκνωτή φαίνεται στο σχήμα 14β. Λόγω της εσωτερικής κατανομής φορτίου στο σύνθετο πολυμερικό στρώμα, η τάση επιπεδοποίησης ζωνών V_{FB} του πυκνωτή ολισθαίνει προς αρνητικές τιμές. Η κατάσταση αυτή αποτελεί το λογικό ‘1’ της μνήμης. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι για την πληρέστερη κατανόηση του φαινομένου μνήμης έχουν κατασκευαστεί τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών του πυκνωτή στην παράγραφο 2.4 του κεφαλαίου 2. Έτσι, το φαινόμενο αυτό είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μνήμης μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων.

1.5 Εστιάζοντας στο στρώμα του ηλεκτρολύτη πρωτονίων PCL

Θα πρέπει στο σημείο αυτό να τονιστεί ότι η παρούσα διατριβή εστιάστηκε σχεδόν εξολοκλήρου στη μελέτη του στρώματος PCL . Για το λόγο αυτό, μελετήθηκαν διεξοδικά τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$, καθώς επίσης και οι παράμετροι που επηρεάζουν τα φαινόμενα αυτά (π.χ. υγρασία, θερμοκρασία, πάχος ηλεκτρολύτη, συγκέντρωση μορίων POM μέσα στην μήτρα του $PMMA$). Επίσης μελετήθηκαν και τα διεπιφανειακά φαινόμενα τα οποία οφείλονται στον περιορισμό του ηλεκτρολύτη ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της συμπεριφοράς του. Συνολικά, η μελέτη όδευσε κυρίως μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων (διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, τάσης-χωρητικότητας, τάσης-ρεύματος) σε διάφορες δομές ηλεκτρολυτικών διατάξεων.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η σε βάθος κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς σε άμορφους ηλεκτρολύτες, με απώτερο σκοπό τη μελλοντική ενσωμάτωσή τους σε λειτουργικές μικροηλεκτρονικές διατάξεις όπως η προτεινόμενη διάταξη μνήμης πρωτονίων της προηγούμενης παραγράφου. Η δομική μελέτη του ηλεκτρολύτη έγινε μέσω συμπληρωματικών μετρήσεων φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού και υπερύθρου.

Επιπλέον η διατριβή εστιάστηκε στην κατασκευή υβριδικών (οργανικών/ ανόργανων) ηλεκτρονικών διατάξεων με το στρώμα του ιοντικού ηλεκτρολύτη *PCL*, με σκοπό την αξιολόγηση ενσωμάτωσης οργανικών υμενίων στην εν λόγω υβριδική πλατφόρμα. Έτσι, κατά τη διάρκεια της μελέτης διευθετήθηκαν διάφορα προβλήματα που δημιουργούνται από την ενσωμάτωση οργανικών στρωμάτων σε ανόργανες διατάξεις, όπως για παράδειγμα η επαναληψιμότητα κατασκευής τους, η αναζήτηση νέων μεθόδων χαρακτηρισμού τους, καθώς επίσης και η μελέτη των παραγόντων του περιβάλλοντος οι οποίοι επηρεάζουν την επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. W. Stallings, *Computer organization and architecture : designing for performance*, 8th ed. (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2010).
2. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Y. N. Novikov, A. L. Aseev, S. Y. Yoon, J.-W. Lee, E. H. Lee and C. W. Kim, *Solid-State Electronics* **47** (10), 1651-1656 (2003).
3. J. Bu and M. H. White, *Solid-State Electronics* **45** (1), 47-51 (2001).
4. F. R. Libsch and M. H. White, *Solid-State Electronics* **33** (1), 105-126 (1990).
5. E. i. Gusev, Electrochemical Society. Electronics Division., Electrochemical Society. Dielectric Science and Technology Division., Electrochemical Society. High Temperature Materials Division. and Electrochemical Society. Meeting, *Advanced gate stack, source/drain and channel engineering for Si-based CMOS : new materials, processes, and equipment : proceedings of the international symposium*. (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2005).
6. M. C. Öztürk, Electrochemical Society. Electronics and Photonics Division., Electrochemical Society. Dielectric Science and Technology Division., Electrochemical Society. High Temperature Materials Division. and Electrochemical Society. Meeting, *Advanced gate stack, source/drain and channel engineering for Si-based CMOS 3 : new materials, processes and equipment*. (Electrochemical Society, Pennington, N.J., 2007).
7. E. Kapetanakis, P. Normand, D. Tsoukalas, K. Beltsios, J. Stoemenos, S. Zhang and J. v. d. Berg, *Applied Physics Letters* **77** (21), 3450-3452 (2000).
8. R. A. Rao, R. F. Steimle, M. Sadd, C. T. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M. Stoker, S. G. H. Anderson, M. Rossow, J. Yater, B. Acred, K. Harber, E. J. Prinz, B. E. White and R. Muralidhar, *Solid-State Electronics* **48** (9), 1463-1473 (2004).
9. P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, D. Tsoukalas, D. Skarlatos, C. Bonafos, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Perego, M. Fanciulli, V. Soncini, R. Sotgiu, A. Agarwal, M. Ameen, C. Sohl and P. Normand, *Solid-State Electronics* **48** (9), 1511-1517 (2004).
10. P. Normand, E. Kapetanakis, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas, K. Beltsios, N. Cherkashin, C. Bonafos, G. Benassayag, H. Coffin, A. Claverie, V. Soncini, A. Agarwal and M. Ameen, *Applied Physics Letters* **83** (1), 168-170 (2003).
11. K. Uchino, *Ferroelectric devices*, 2nd ed. (CRC Press, Boca Raton, 2010).
12. H. Takasu, *Journal of Electroceramics* **4** (2), 327-338 (2000).
13. M. Segal, *Nat Nano* **4** (7), 405-405 (2009).
14. J. R. Telle and N. A. Pearlstine, *Amorphous materials : research, technology and applications*. (Nova Science Publishers, New York, 2009).
15. S. Lai, Electron Devices Meeting, 2003. **IEDM '03 Technical Digest. IEEE International** (2003).
16. F. Pellizzer, A. Benvenuti, B. Gleixner, Y. Kim, B. Johnson, M. Magistretti, T. Marangon, A. Pirovano, R. Bez and G. Atwood, *Digest of Technical Papers. 2006 Symposium on VLSI Technology.*, 122 - 123 (2006).
17. *Phase change materials : science and applications*. (Springer, New York, 2008).
18. D. D. Tang and Y.-J. Lee, *Magnetic memory : fundamentals and technology*. (Cambridge University Press, New York, 2010).

19. Technical Insights Inc., *Giant magnetoresistance : technology and markets for sensors, disk storage, MRAM, and spintronics : a report / by Technical Insights*. (J. Wiley, New York, 2000).
20. A. Bland and B. Heinrich, *Ultrathin magnetic structures*. (Springer, Berlin ; New York, 1994).
21. A. K. Sharma, *Advanced semiconductor memories : architectures, designs, and applications*. (IEEE Press, Wiley-Interscience, 2003).
22. B. Prince, *Emerging memories : technologies and trends*. (Kluwer Academic Publishers, Norwell, Mass., 2002).
23. C. Hu, *Nonvolatile semiconductor memories : technologies, design, and applications*. (Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1991).
24. Derivation and Tabulation Associates inc., *MSI/LSI semiconductor memories*. (Derivation and Tabulation Associates, Pine Brook, N.J.,).
25. International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://www.itrs.net/>.
26. J. C. Scott and L. D. Bozano, *Advanced Materials* **19** (11), 1452-1463 (2007).
27. Q. D. Ling, D. J. Liaw, E. Y. H. Teo, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Polymer* **48** (18), 5182-5201 (2007).
28. T. T. Ishida, JP), Bhangale, Sunil Madhukar (Chao Chu Kang, SG), Hong, Han (Jurong Island, SG), Li Lin, Chai Christina (Jurong Island, SG), United States (2009).
29. P. Heremans, G. H. Gelinck, R. Müller, K.-J. Baeg, D.-Y. Kim and Y.-Y. Noh, *Chemistry of Materials* **23** (3), 341-358 (2010).
30. R. Waser and M. Aono, *Nature Materials* **6** (11), 833-840 (2007).
31. Y. Yang, J. Ouyang, L. P. Ma, R. J. H. Tseng and C. W. Chu, *Advanced Functional Materials* **16** (8), 1001-1014 (2006).
32. B. Cho, S. Song, Y. Ji, T.-W. Kim and T. Lee, *Advanced Functional Materials* **21** (15), 2806-2829 (2011).
33. G. Dearnaley, D. V. Morgan and A. M. Stoneham, *Journal of Non-Crystalline Solids* **4**, 593-612 (1970).
34. G. Dearnaley and et al., *Reports on Progress in Physics* **33** (3), 1129 (1970).
35. H. Pagnia and N. Sotnik, *physica status solidi (a)* **108** (1), 11-65 (1988).
36. M. Colle, M. Buchel and D. M. de Leeuw, *Organic Electronics* **7** (5), 305-312 (2006).
37. S. Baek, D. Lee, J. Kim, S. H. Hong, O. Kim and M. Ree, *Advanced Functional Materials* **17** (15), 2637-2644 (2007).
38. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, *Advances in Physics* **60** (2), 145-227 (2011).
39. J. Ouyang, C.-W. Chu, D. Sieves and Y. Yang, *Applied Physics Letters* **86** (12), 123507-123503 (2005).
40. J. Ouyang, C.-W. Chu, C. R. Szmanda, L. Ma and Y. Yang, *Nat Mater* **3** (12), 918-922 (2004).
41. A. Prakash, J. Ouyang, J.-L. Lin and Y. Yang, *Journal of Applied Physics* **100** (5), 054309-054305 (2006).
42. Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R. J. H. Tseng and C. W. Chu, *Advanced Functional Materials* **16** (8), 1001-1014 (2006).
43. L. Heng-Tien, P. Zingway and C. Yi-Jen, *Electron Device Letters, IEEE* **28** (7), 569-571 (2007).

44. Q. Ling, Y. Song, S. J. Ding, C. Zhu, D. S. H. Chan, D. L. Kwong, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Advanced Materials* **17** (4), 455-459 (2005).
45. Q.-D. Ling, Y. Song, S.-L. Lim, E. Y.-H. Teo, Y.-P. Tan, C. Zhu, D. S. H. Chan, D.-L. Kwong, E.-T. Kang and K.-G. Neoh, *Angewandte Chemie International Edition* **45** (18), 2947-2951 (2006).
46. M. Lauters, B. McCarthy, D. Sarid and G. E. Jabbour, *Applied Physics Letters* **89** (1), 013507-013503 (2006).
47. F. Verbakel, S. C. J. Meskers and R. A. J. Janssen, *Chemistry of Materials* **18** (11), 2707-2712 (2006).
48. J. H. Krieger, S. V. Trubin, S. B. Vaschenko and N. F. Yudanov, *Synthetic Metals* **122** (1), 199-202 (2001).
49. H. S. Nalwa, *Ferroelectric polymers : chemistry, physics, and applications*. (M. Dekker, Inc., New York, 1995).
50. S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nat Mater* **7** (5), 357-366 (2008).
51. H. E. Katz, X. M. Hong, A. Dodabalapur and R. Sarpeshkar, *Journal of Applied Physics* **91** (3), 1572-1576 (2002).
52. Y. Sung-Min and et al., *Semiconductor Science and Technology* **26** (3), 034007 (2011).
53. S. Das and J. Appenzeller, *Nano Letters*, null-null (2011).
54. R. C. G. Naber, K. Asadi, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw and B. de Boer, *Advanced Materials* **22** (9), 933-945 (2010).
55. R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Voigt and M. Grell, *Electron Device Letters, IEEE* **26** (2), 69-71 (2005).
56. G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, D. M. de Leeuw, R. C. G. Naber and P. W. M. Blom, *Applied Physics Letters* **87** (9), 092903-092903 (2005).
57. K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, H. Sirringhaus and D.-Y. Kim, *Advanced Functional Materials* **20** (2), 224-230 (2010).
58. S.-J. Kim and J.-S. Lee, *Nano Letters* **10** (8), 2884-2890 (2010).
59. B. Park, K. Cho, S. Kim and S. Kim, *Nanoscale Res Lett* **6** (1), 41 (2011).
60. W. Wang and D.-G. Ma, *Chinese Physics Letters* **27** (1), 018503 (2010).
61. H. Wang, Z. Ji, L. Shang, Y. Chen, M. Han, X. Liu, Y. Peng and M. Liu, *Organic Electronics* **12** (7), 1236-1240 (2011).
62. S.-J. Kim, Y.-S. Park, S.-H. Lyu and J.-S. Lee, *Applied Physics Letters* **96** (3), 033302 (2010).
63. S. M. Wang, C. W. Leung and P. K. L. Chan, *Nonvolatile organic transistor-memory devices using various thicknesses of silver nanoparticle layers*. (AIP, 2010).
64. K.-J. Baeg, D. Khim, D.-Y. Kim, S.-W. Jung, J. B. Koo and Y.-Y. Noh, *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (Copyright (C) 2010 The Japan Society of Applied Physics), 05EB01.
65. T. Sekitani, T. Yokota, U. Zschieschang, H. Klauk, S. Bauer, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai and T. Someya, *Science* **326** (5959), 1516-1519 (2009).
66. K. Kajimoto, K. Uno and I. Tanaka, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42** (10), 2816-2819 (2010).
67. P. Siffert and E. Krimmel, *Silicon: Evolution and Future of a Technology*. (Springer, 2004).

68. L. Herlogsson, X. Crispin, N. D. Robinson, M. Sandberg, O. J. Hagel, G. Gustafsson and M. Berggren, *Advanced Materials* **19** (1), 97-+ (2007).
69. L. Herlogsson, Y. Y. Noh, N. Zhao, X. Crispin, H. Sirringhaus and M. Berggren, *Advanced Materials* **20** (24), 4708-+ (2008).
70. M. J. Panzer, C. R. Newman and C. D. Frisbie, *Applied Physics Letters* **86** (10), - (2005).
71. T. Uemura, M. Yamagishi, S. Ono and J. Takeya, *Applied Physics Letters* **95** (10), 103301 (2009).
72. H. Shimotani, H. Asanuma, J. Takeya and Y. Iwasa, *Applied Physics Letters* **89** (20), - (2006).
73. E. Said, X. Crispin, L. Herlogsson, S. Elhag, N. D. Robinson and M. Berggren, *Polymer field-effect transistor gated via a poly(styrenesulfonic acid) thin film*. (AIP, 2006).
74. M. J. Panzer and C. D. Frisbie, *Journal of the American Chemical Society* **129** (20), 6599-6607 (2007).
75. H. Sakai, K. Konno and H. Murata, *Thin Solid Films* **518** (2), 510-513 (2009).
76. H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki and Y. Iwasa, *Journal of the American Chemical Society* **132** (19), 6672-6678 (2010).
77. J. Leger, M. Berggren and S. A. Carter, *Iontronics : Ionic carriers in organic electronic materials and devices*. (CRC Press, Boca Raton, 2011).
78. J. Maier, *Nature Materials* **4** (11), 805-815 (2005).
79. J. J. Yang, M. D. Pickett, X. M. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart and R. S. Williams, *Nature Nanotechnology* **3** (7), 429-433 (2008).
80. T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono, *Nanometer-scale switches using copper sulfide*. (AIP, 2003).
81. Q. Lai, L. Zhang, Z. Li, W. F. Stickle, R. S. Williams and Y. Chen, *Analog memory capacitor based on field-configurable ion-doped polymers*. (AIP, 2009).
82. D. B. Strukov and R. S. Williams, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **94** (3), 515-519 (2009).
83. G. S. Snider, *Nanotechnology* **18** (36), - (2007).
84. V. V. Erokhin, T. S. Berzina and M. P. Fontana, *Crystallography Reports* **52** (1), 159-166 (2007).
85. S. Thakoor, A. Moopenn, T. Daud and A. P. Thakoor, *Journal of Applied Physics* **67** (6), 3132-3135 (1990).
86. T. Berzina, A. Smerieri, G. Ruggeri, M. Bernabo, V. Erokhin and M. P. Fontana, *Materials Science and Engineering: C* **In Press, Corrected Proof**.
87. V. Erokhin, T. Berzina and M. P. Fontana, *Journal of Applied Physics* **97** (6), - (2005).
88. http://www.eia.doe.gov/emeu/aer/pecss_diagram.html **Energy Information Administrator.**
89. http://www.essortment.com/all/fossilfuelimpa_rhxu.htm **Fossil fuel and it's impact on the environment.**
90. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html> **International Energy Outlook 2009.**
91. http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell.
92. Y. Yürüm, *Nato Science Series E* (1995).
93. S. Srinivasan, *Springer* (2000).

94. S. M. Haile, *Acta Materialia* **51** (19), 5981-6000 (2003).
95. E. Kandel, J. H. Schwartz and T. Jessell, *Principles of Neural Science*. (McGraw-Hill Medical, 2000).
96. <http://www.myotoniacongenita.org/> **The Myotonia Congenita Project.**
97. <http://www.myasthenia.org/> **Myasthenia Gravis Foundation of America.**
98. <http://www.cff.org/> **Cystic Fibrosis Foundation.**
99. E. Kapetanakis, A. M. Douvas, D. Velessiotis, E. Makarona, P. Argitis, N. Glezos and P. Normand, *Advanced Materials* **20** (23), 4568-4574 (2008).
100. S. Chao and M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **109** (7), 2197-2199 (1987).
101. K. Kaneto, T. Asano and W. Takashima, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **30** (2A), L215-L217 (1991).
102. I. V. Kozhevnikov, *Chemical Reviews* **98** (1), 171-198 (1998).
103. B. B. Bardin, S. V. Bordawekar, M. Neurock and R. J. Davis, *The Journal of Physical Chemistry B* **102** (52), 10817-10825 (1998).
104. M. Smith and J. March, *March's advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure*, 6th ed. (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007).

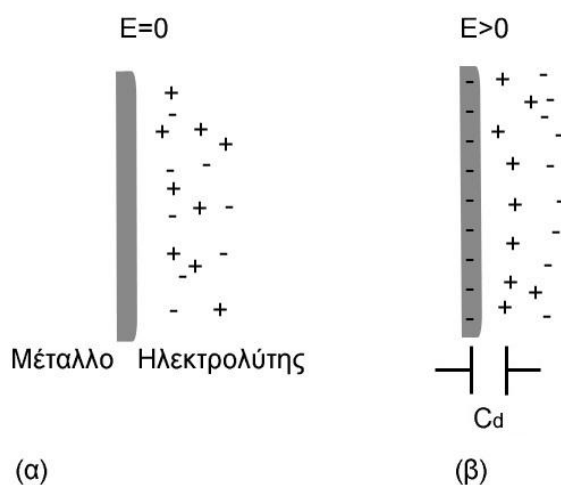
Ηλεκτρολύτες - διεπιφανειακά φαινόμενα και φαινόμενα μεταφοράς

Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί μια παρουσίαση του θεωρητικού υποβάθρου που απαιτείται για την κατανόηση των διεπιφανειακών φαινομένων και των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς. Για την κατανόηση των διεπιφανειακών φαινομένων περιγράφεται λεπτομερώς η ιδανική περίπτωση της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Τα φαινόμενα μεταφοράς σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες παρουσιάζονται θεωρητικά σε επίπεδο αντιδράσεων μεταξύ οξέων και βάσεων. Το θεωρητικό αυτό υπόβαθρο είναι απαραίτητο τόσο για την ερμηνεία, όσο και για την κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων των επόμενων κεφαλαίων. Τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν από τη μελέτη και την κατασκευή ηλεκτρολυτικών πυκνωτών, καθώς επίσης και από τη μεταβολή ορισμένων φυσικών παραμέτρων. Η βαθύτερη κατανόηση των θεωρητικών μοντέλων είναι ικανή να οδηγήσει στην προεπιλογή κατάλληλων υλικών (όπως για παράδειγμα κατάλληλων πολυμερών, ή μορίων) ανάλογα με τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής.

2.1 Ηλεκτρολύτες / διεπιφανειακά φαινόμενα

Στο παρόν τμήμα του κεφαλαίου, γίνεται μια περιγραφή των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε μια διεπιφάνεια μετάλλου/ ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και των βασικών μοντέλων που περιγράφουν τη διεπιφάνεια αυτή. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την κατανόηση της λειτουργίας κάθε διάταξης, της οποίας η δομή περιλαμβάνει μια ή και περισσότερες τέτοιου είδους διεπιφάνειες μετάλλου/ ηλεκτρολύτη.

Ένα ηλεκτρόδιο στο οποίο δε γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από αυτό προς τον ηλεκτρολύτη και από τον ηλεκτρολύτη προς αυτό είναι ένα ιδανικό ηλεκτρόδιο. Το ιδανικό ηλεκτρόδιο επίσης αποτελεί φραγμό στη διάχυση των ιόντων του ηλεκτρολύτη μέσα σε αυτό. Στη βιβλιογραφία ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο λέγεται ιδανικά πολώσιμο ηλεκτρόδιο (ideally polarizable electrode). Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει κανένα ιδανικά πολώσιμο ηλεκτρόδιο. Έτσι, σε μια διάταξη διόδου μετάλλου/ηλεκτρολύτη/μετάλλου σχεδόν πάντα παρατηρούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων. Ωστόσο τα ηλεκτρόδια ενδέχεται να συμπεριφέρονται σαν ιδανικά σε ένα περιορισμένο εύρος τάσεων.



Σχήμα 1. Διεπιφάνεια ιδανικά πολώσιμου μεταλλικού ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. (α) Χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου E . (β) Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου E και εμφάνιση της διεπιφανειακής χωρητικότητας C_d .

Όπως είναι γνωστό ένας πυκνωτής αποτελείται από δυο αντίθετα επιφανειακά φορτία, τα οποία διαχωρίζονται από ένα διηλεκτρικό. Στην περίπτωση του ιδανικά πολώσιμου ηλεκτροδίου, το ιοντικό φορτίο του ηλεκτρολύτη δε μπορεί να περάσει τη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Η διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση μιας εξωτερικής τάσης συμπεριφέρεται σαν ένας πυκνωτής (σχήμα 1).

Με την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης, το φορτίο στη μεταλλική επιφάνεια q_M συγκεντρώνεται σε ένα πολύ λεπτό επίπεδο ($<0.1 \text{ \AA}$). Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται

από ανιόντα και κατιόντα και σαφώς το φορτίο αυτό, q_E , εκτείνεται σε μια πολύ παχύτερη περιοχή που ξεκινά από τη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη και εκτείνεται μέχρι τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη. Σε κάθε χρονική στιγμή όμως τα δυο φορτία είναι ίσα και αντίθετα, δηλαδή $q_M = -q_E$. Αυτές οι δυο αντίθετα φορτισμένες κατανομές της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη αποτελούν τη λεγόμενη διεπιφανειακή χωρητικότητα (electrical double layer). Η χωρητικότητα αυτή, σε αντίθεση με τους πραγματικούς πυκνωτές εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο¹⁻².

2.1.1 Μοντέλα της διεπιφανειακής χωρητικότητας

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται ορισμένα βασικά μοντέλα που περιγράφουν ένα διεπιφανειακό πυκνωτή. Η παρουσίαση αυτή έχει ως σκοπό την κατανόηση της διεπιφανειακής χωρητικότητας και τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται.

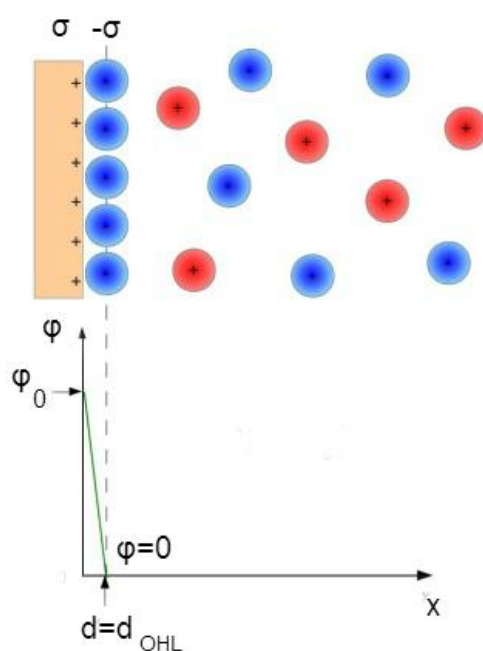
Το μοντέλο του Helmholtz

Ο Helmholtz ήταν ο πρώτος που μελέτησε το διαχωρισμό φορτίων σε διεπιφάνειες³. Αρχικά θεωρούμε μια διεπιφάνεια μετάλλου/υγρού ηλεκτρολύτη όπως αυτές του μοντέλου του Helmholtz. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το φορτίο στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο παραμένει σε ένα πολύ λεπτό στρώμα του μετάλλου ενώ το αντίθετο φορτίο βρίσκεται στον ηλεκτρολύτη.

Στο μοντέλο του Helmholtz, θεωρείται ότι η κατανομή φορτίου σ , εξισορροπείται πλήρως με μια αντίθετη κατανομή $-\sigma$ στην διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Οι δυο αυτές κατανομές σ και $-\sigma$, διαχωρίζονται από μια απόσταση η οποία είναι μοριακής τάξης και κατά προσέγγιση ίση με την ιοντική ακτίνα των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Το κέντρο βάρους της κατανομής φορτίου $-\sigma$ (ή επιφάνεια Helmholtz) στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη βρίσκεται σε απόσταση $d=d_{OHL}$ (Outer Helmholtz Layer) από το μέταλλο. Τα φορτία της επιφάνειας Helmholtz θεωρούνται μη-σημειακά και τους αποδίδεται μια ιοντική ακτίνα. Το δυναμικό $\varphi(x)$ της επιφάνειας Helmholtz, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Poisson:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\sigma(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1)$$

Με ϵ_0 την διαπερατότητα του κενού και ϵ αυτή του ηλεκτρολύτη. Λύνοντας την παραπάνω εξίσωση Poisson χρησιμοποιώντας τις συνοριακές συνθήκες:



Σχήμα 2. Μοντέλο διεπιφανειακής χωρητικότητας του Helmholtz.

$$\begin{aligned}\varphi(x=0) &= \varphi_0 \\ \varphi(x=d_{OHL}) &= 0\end{aligned}$$

Το δυναμικό δίνεται από την σχέση:

$$\varphi(x) = \varphi_0 \left(1 - \frac{x}{d_{OHL}} \right) \quad (2)$$

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2, στο μοντέλο του Helmholtz το δυναμικό είναι μια γραμμική συνάρτηση της απόστασης x . Το ισοδύναμο μιας τέτοιας διάταξης είναι ένας πυκνωτής με παράλληλες μεταλλικές πλάκες. Η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου σ η οποία αποθηκεύεται στον πυκνωτή αυτόν είναι:

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \varphi \quad (3)$$

Με ε_0 τη διαπερατότητα του κενού, ε τη διηλεκτρική σταθερά του μέσου, V τη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δυο κατανομές φορτίου και d τη μεταξύ τους απόσταση. Η διεπιφανειακή χωρητικότητα C_d επομένως είναι:

$$C_d = \frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \quad (4)$$

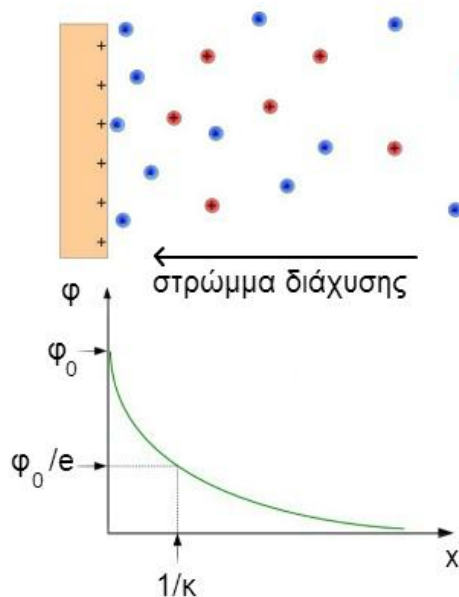
Το αρχικό μοντέλο αυτό του Helmholtz είναι ένα αρκετά απλουστευμένο μοντέλο το οποίο δεν περιέχει κανένα μικροσκοπικό μέγεθος και περιγράφει μόνο με

μακροσκοπικούς όρους τη διεπιφανειακή χωρητικότητα. Ένα ακόμα βασικό μειονέκτημα της πρώιμης αυτής θεωρίας είναι ότι όπως φαίνεται και από τη σχέση (4) δεν προβλέπεται καμία εξάρτηση της διεπιφανειακής χωρητικότητας C_d από την εφαρμοζόμενη τάση V (ή το δυναμικό ϕ_0). Όμως η χωρητικότητα αυτή στην πραγματικότητα εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση ή από την συγκέντρωση των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη¹ (βλέπε και κεφάλαιο 6, μελέτη της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη), κάτι που αποδεικνύει ότι τα μεγέθη ε και d εξαρτώνται από τους παραπάνω παράγοντες. Επίσης, το μοντέλο αυτό, σε αντίθεση πχ με το μοντέλο των Gouy-Charman που περιγράφεται παρακάτω, δεν λαμβάνει υπόψη κανένα θερμικό φαινόμενο, όπως για παράδειγμα τη διάχυση των ιόντων από και προς την επιφάνεια Helmholtz.

Το μοντέλο των Gouy-Charman

Στο μοντέλο των Gouy-Charman^{4,5} τα φορτία του ηλεκτρολύτη θεωρούνται σημειακά. Οι Gouy και Charman ήταν οι πρώτοι που έλαβαν υπόψη θερμικά φαινόμενα, ορίζοντας ένα στρώμα διάχυσης ιόντων (diffusive double layer) από και προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Η συγκέντρωση των ιόντων n_i συναρτήσει του δυναμικού ϕ από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη περιγράφεται από μια κατανομή Boltzman:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{k_B T}\right) \quad (5)$$



Σχήμα 3. Μοντέλο διεπιφανειακής χωρητικότητας των Gouy-Charman.

Με φ , το δυναμικό σε σχέση με τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, n_i^0 τη συγκέντρωση των ιόντων στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, z_i το φορτίο του i ιόντος του ηλεκτρολύτη, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, k_B η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η πυκνότητα φορτίου $\rho(x)$ τότε θα είναι ίση με:

$$\rho(x) = \sum_i n_i z_i e \quad (6)$$

Λύνοντας την εξίσωση Poisson- Boltzmann για συμμετρικό ηλεκτρολύτη ($z_1 = -z_2$) χρησιμοποιώντας τις συνοριακές συνθήκες:

$$\begin{aligned} \varphi(x=0) &= \varphi_0 \\ \varphi(x \rightarrow \infty) &= 0 \\ \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} &= 0 \end{aligned}$$

Η εξίσωση Poisson- Boltzmann καταλήγει στη λύση¹:

$$\frac{d\varphi}{dx} = - \left(\frac{8k_B T n_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze\varphi}{2k_B T} \right) \quad (7)$$

Η διεπιφανειακή χωρητικότητα C_d δίνεται από τη σχέση:

$$C_d = \left(\frac{2z^2 e^2 \varepsilon \varepsilon_0 n_0}{k_B T} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{ze\varphi_0}{2k_B T} \right) \quad (8)$$

Αποδεικνύεται ότι για μικρές τιμές του δυναμικού φ_0 , το δυναμικό $\varphi(x)$ συναρτίζεται της απόστασης από τη διεπιφάνεια έχει εκθετική μορφή¹:

$$\varphi(x) = \varphi_0 \exp(-kx)$$

Με k :

$$1/k = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2z^2 e^2 n_0} \right)^{1/2} \quad (8a)$$

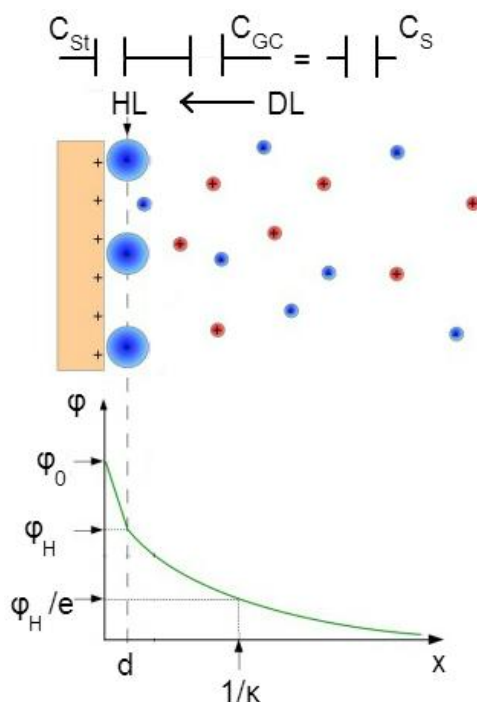
Το χαρακτηριστικό μήκος του στρώματος διάχυσης.

Το μοντέλο των Gouy-Charman είναι σαφώς πιο ρεαλιστικό από αυτό του Helmholtz. Το μοντέλο των Gouy-Charman προβλέπει την αύξηση της χωρητικότητας C_d με την αύξηση της συγκέντρωσης n_0 των ιόντων, καθώς επίσης και με την αύξηση του διεπιφανειακού δυναμικού φ_0 . Το μοντέλο των Gouy-Charman επιτυγχάνει την αναπαραγωγή της συμπεριφοράς ηλεκτρολυτών, κυρίως για χαμηλές

συγκεντρώσεις ιόντων. Ωστόσο όμως αποτυγχάνει την ερμηνεία φαινομένων σε υψηλές τιμές δυναμικού φ_0 και μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων¹, κυρίως λόγω του γεγονότος ότι τα ιόντα θεωρούνται σημειακά και εν δυνάμει μπορούν να πλησιάσουν σε μηδενική απόσταση από το ηλεκτρόδιο.

Το μοντέλο του Stern

Το μοντέλο του Stern^{1, 6} επιτυγχάνει την ερμηνεία των φαινομένων της διεπιφανειακής χωρητικότητας σε υψηλές τιμές δυναμικού φ_0 και μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων. Σε αντίθεση με το μοντέλο των Gouy-Charman, στο Stern τα ιόντα παύουν να θεωρούνται σημειακά, είτε διότι έχουν μια συγκεκριμένη ιοντική ακτίνα, είτε γιατί συγκεντρώνουν γύρω τους μόρια νερού. Τα ιόντα δεν μπορούν να πλησιάσουν σε μηδενική απόσταση μεταξύ τους, ούτε σε μηδενική απόσταση από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο και με αυτόν τον τρόπο αντιμετωπίζεται το πρόβλημα του μοντέλου των Gouy-Charman.



Σχήμα 4. Μοντέλο διεπιφανειακής χωρητικότητας του Stern.

Το μοντέλο του Stern αποτελεί ένα συνδυασμό των μοντέλων του Helmholtz και των Gouy-Charman. Στη διεπιφάνεια μεταλλου/ ηλεκτρολύτη σχηματίζεται ένα στρώμα Helmholtz ή Stern (HL ή Helmholtz Layer στο σχήμα 4) πάχους d το οποίο αποτελείται από μη σημειακά ιόντα που πλησιάζουν σε πεπερασμένη απόσταση από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο και μεταξύ τους. Εξωτερικά του στρώματος αυτού υπάρχει ένα στρώμα διάχυσης (DL ή Diffusive Layer στο σχήμα 4), παρόμοιο του μοντέλου των Gouy-Charman, από το οποίο διαχέονται ιόντα από και προς τα ηλεκτρόδια.

Συνολικά η διεπιφανειακή χωρητικότητα του μοντέλου Stern (C_{St}) δίνεται από την ισοδύναμη χωρητικότητα του στρώματος Helmholtz (C_H) και διάχυσης (C_{GC}):

$$\frac{1}{C_{St}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (9)$$

2.2 Υπολογισμοί ολικής ενέργειας χημικών ενώσεων από πρώτες αρχές

Ενώ στο τμήμα 2.1 έγινε μια ποιοτική περιγραφή των διεπιφανειακών φαινομένων μεταξύ μετάλλου/ ηλεκτρολύτη, στο παρόν τμήμα 2.2 γίνεται μια προσπάθεια θεωρητικής κατανόησης ιοντικών φαινομένων μεταφοράς. Οι υπολογισμοί αυτοί αποσκοπούν στη βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς μέσα σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες (και των παραμέτρων από τις οποίες εξαρτώνται αυτά), τα οποία αποτελούν το βασικό αντικείμενο μελέτης του πειραματικού μέρους της διατριβής. Οι υπολογισμοί αυτοί αποτελούν μια προσπάθεια κατανόησης της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν ορισμένοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (όπως έχει αναφερθεί κατά καιρούς στο παρελθόν⁷⁻¹⁰). Επίσης αποσκοπούν στη μελλοντική επιλογή κατάλληλου ηλεκτρολύτη ο οποίος θα παρουσιάζει γρήγορα ιοντικά φαινόμενα. Επίσης, οι υπολογισμοί αυτοί έχουν σκοπό την ποιοτική σύνδεση θεωρητικών μεγεθών (π.χ. βασικότητα/ οξύτητα ομάδων πολυμερούς) με πειραματικά μεγέθη όπως είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της ιοντικής αγωγιμότητας.

Όπως θα περιγραφεί λεπτομερέστερα σε επόμενη παράγραφο, τα φαινόμενα μεταφοράς μέσα σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες εξαρτώνται από την οξύτητα και τη βασικότητα των χαρακτηριστικών ομάδων του ηλεκτρολύτη. Στο πλαίσιο των αντιδράσεων οξέων/ βάσεων λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς σε έναν άμορφο ηλεκτρολύτη, όπως για παράδειγμα σε έναν πολυμερικό ηλεκτρολύτη πρωτονίων. Έτσι, ένα ‘συμβάν’ αναπήδησης (hopping) ενός ιόντος από μια χαρακτηριστική θέση (ή ομάδα) του πολυμερούς σε μια άλλη, συμβαίνει με την αποπρωτονίωση μιας όξινης θέσης και στη συνέχεια με την πρωτονίωση μιας βασικής θέσης. Η κατ’ επανάληψη αυτή διαδικασία αποπρωτονίωσης/ πρωτονίωσης με σειριακό τρόπο, οδηγεί στα φαινόμενα μακροσκοπικής μεταφοράς ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Θεωρητικοί υπολογισμοί γίνονται επίσης για την κατανόηση της εξάρτησης των ιοντικών φαινομένων από τη δομή του πολυμερούς, όπως για παράδειγμα το πώς διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες ενός πολυμερούς επηρεάζουν τη μεταφορά ιόντων μέσα τους.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί γίνονται στα πλαίσια της Θεωρίας Συναρτησιακού Πυκνότητας (Density Functional Theory). Θα πρέπει να τονιστεί ότι σε καμία περίπτωση οι υπολογισμοί αυτοί δε μπορούν να αντικαταστήσουν πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο μπορεί να προσφέρουν βαθύτερη κατανόηση των αντιδράσεων

μεταξύ οξέων και βάσεων και αποτελούν ένα εργαλείο για την επιλογή κατάλληλων μορίων ή πολυμερών που θα οδηγήσουν στη μελλοντική βελτίωση των χαρακτηριστικών της μνήμης των πρωτονίων.

2.2.1 Πρακτικά θέματα υπολογισμών

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι θεωρητικοί υπολογισμοί μεταξύ οξέων/ βάσεων, με σκοπό τον υπολογισμό μεγεθών που χαρακτηρίζουν την οξύτητα και τη βασικότητα διαφόρων χαρακτηριστικών χημικών ομάδων

Εδώ παρουσιάζονται οι υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής διαφόρων μορίων από πρώτες αρχές (ab-initio methods), που έγιναν στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (density functional theory ή DFT, για λεπτομερέστερη περιγραφή ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει σε εξειδικευμένη βιβλιογραφία¹¹⁻¹²) όπως προσφέρεται εμπορικά από το πρόγραμμα Dmol3¹³⁻¹⁵ του πακέτου προσομοίωσης Materials Studio 4.3 της εταιρίας Accelrys. Οι υπολογισμοί αυτοί βασίζονται στον υπολογισμό της ολικής ενέργειας E_{tot} της βασικής κατάστασης του μορίου της βάσης και του οξέος. Η ολική ενέργεια ενός μορίου είναι μια θεωρητική ενέργεια η οποία απαιτείται για να διασπαστεί το μόριο στη βασική κατάσταση των ατόμων από τα οποία αποτελείται. Η ολική ενέργεια αποτελεί ένα μέτρο της σταθερότητας του μορίου και έχει, όπως είναι φυσιολογικό, αρνητική τιμή, διότι απαιτείται ενέργεια για τη διάσπαση ενός μορίου. Στη θεωρητική χημεία, σαν μονάδα μέτρησης την ολικής ενέργειας ενός μορίου χρησιμοποιούνται συνήθως οι παρακάτω μονάδες:

$$1 \text{ Hartree} = 627.509 \text{ Kcal / mole}$$

Στους υπολογισμούς αυτών, χρησιμοποιήθηκε η θεωρία DFT στα πλαίσια της προσέγγισης GGA¹² (Generalized Gradient Approximation) η οποία είναι κατάλληλη για συστήματα με ανομοιογένεια στην πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους, όπως είναι για παράδειγμα οι μοριακές ενώσεις. Κατά την προσέγγιση GGA, ο όρος E_{xc} (exchange-correlation energy) περιγράφεται σαν συνάρτηση τόσο της πυκνότητας ρ των ηλεκτρονίων όσο και της κλίσης $\nabla\rho$. Αντιθέτως για θεωρητικούς υπολογισμούς στον τομέα της φυσικής στερεάς κατάστασης, όπως για παράδειγμα σε υπολογισμούς κρυσταλλικών ημιαγωγών στους οποίους υπάρχει ομοιογένεια του ηλεκτρονικού νέφους, χρησιμοποιείται συνήθως η προσέγγιση LDA¹² (Local Density Approximation) και περιγράφει τον όρο E_{xc} μόνο σαν συνάρτηση της πυκνότητας ρ των ηλεκτρονίων. Επιπλέον επιλέχθηκε το συναρτησιακό BLYP¹⁶⁻¹⁷ το οποίο προσφέρει σχετικά ακριβή υπολογισμό της ολικής ενέργειας, ενώ δεν είναι ιδιαίτερα απαιτητικό όσον αφορά την υπολογιστική ισχύ. Βιβλιογραφικά είναι γνωστό ότι το συναρτησιακό BLYP παρουσιάζει απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό της ολικής ενέργειας μικρών μοριακών ενώσεων της τάξεως των 10 Kcal/mole¹², ενώ οι

ενέργειες που υπολογίζονται στην παράγραφο αυτή είναι της τάξεως των 200-400 Kcal/mole (βλέπε και πίνακες 1, 2).

2.2.2 Αντιδράσεις μεταξύ οξέων / βάσεων

Ένα θεωρητικό ποσοτικό μέγεθος το οποίο σχετίζεται άμεσα με την οξύτητα ενός όξινου μορίου και τη βασικότητα ενός βασικού μορίου είναι η σύγκριση των απόλυτων ενεργειών μεταξύ του οξέος και της βάσης που προκύπτει κατά τη διάσταση του οξέος¹⁸. Κατά τη θεωρία Brønsted-Lowry¹⁹ ένα οξύ είναι ένας δότης και μια βάση αποδέκτης πρωτονίων. Έστω μια αντίδραση διάστασης ενός οξέος AH :



με H^+ το παραγόμενο πρωτόνιο που προέρχεται από τη διάσταση του οξέος AH και A^- το εναπομείναν ανιόν ή η βάση. Ένα μέτρο της οξύτητας του οξέος AH είναι η διαφορά ΔE_A των ολικών ενεργειών μεταξύ του οξέος AH και της βάσης A^- :

$$\Delta E_A = E_{acid} - E_{base} \quad (10)$$

με E_{acid} την ολική ενέργεια του οξέος και E_{base} την ολική ενέργεια της βάσης όπως προκύπτει από τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Έστω μια αντίδραση πρωτονίωσης μιας βάσης B :



με BH την πρωτονιωμένη βάση ή το αντίστοιχο οξύ. Ένα μέτρο της βασικότητας της βάσης B είναι η διαφορά ΔE_B των ολικών ενεργειών μεταξύ της βάσης B και του οξέος BH :

$$\Delta E_B = E_{base} - E_{acid} \quad (11)$$

Η αντίδραση διάστασης ενός οξέος (αντίδραση A1) είναι μια ενδόθερμη αντίδραση (τουλάχιστον στους 0 K που γίνονται οι υπολογισμοί) και δε συμβαίνει αυθόρμητα. Αντιθέτως, η αντίδραση πρωτονίωσης μιας βάσης (αντίδραση A2) είναι μια εξώθερμη αντίδραση και συμβαίνει αυθόρμητα. Δηλαδή όσον αφορά τις διαφορές ενεργειών ΔE ισχύει:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_A = E_{acid} - E_{base} > 0 \\ \Delta E_B = E_{base} - E_{acid} < 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

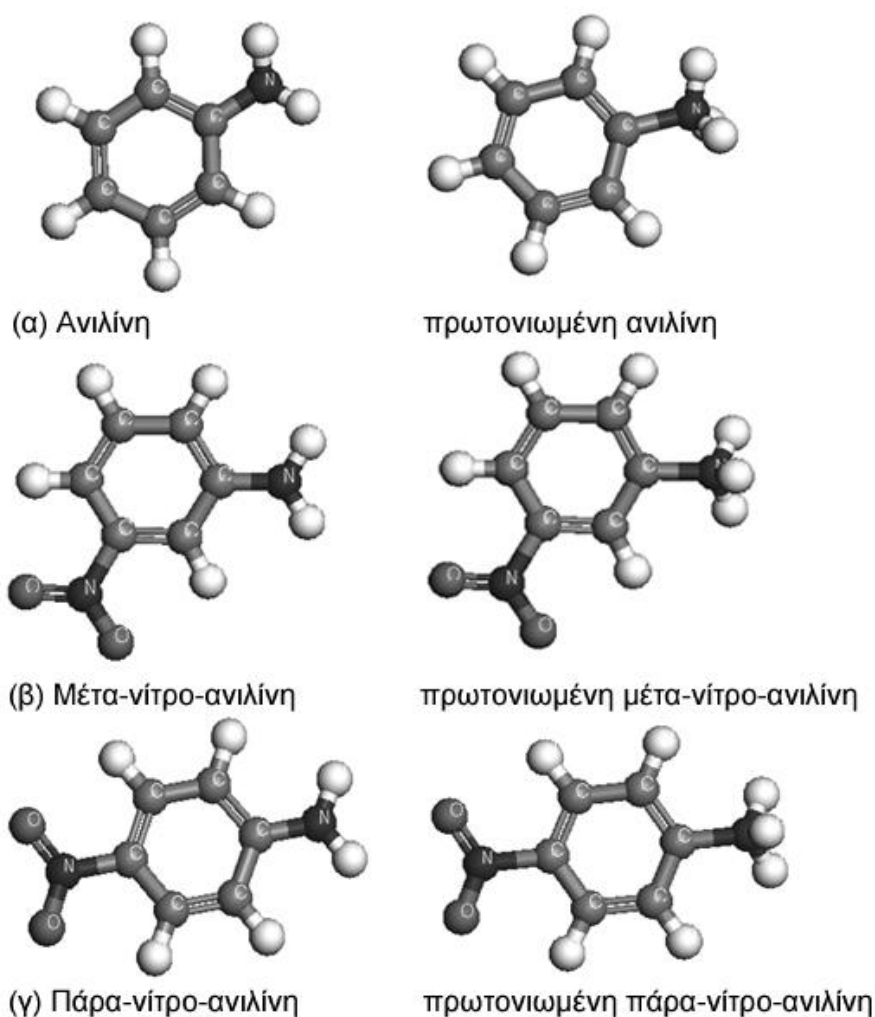
Έστω η αμφίδρομη διάσταση ενός οξέος:



Μέτρο της οξύτητας είναι η σταθερά διάστασης pK_a , η οποία είναι ίση με:

$$pK_a = -\log \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (13)$$

Με μικρότερες τιμές της σταθεράς να αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο βαθμό διάστασης άρα και σε ισχυρότερο οξύ (πηγαίνοντας προς την δεξιά φορά της αντίδρασης (A3)) ή ασθενέστερη βάση (πηγαίνοντας προς την αριστερή φορά της αντίδρασης (A3)).



Σχήμα 5. Μοριακή δομή της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας των μορίων της (α) ανιλίνης και της πρωτονιωμένης ανιλίνης (β) μέτα-νίτρο-ανιλίνης και της πρωτονιωμένης μέτα-νίτρο-ανιλίνης (γ) πάρα-νίτρο-ανιλίνης και της πρωτονιωμένης πάρα-νίτρο-ανιλίνης.

Στην παράγραφο αυτή έγινε μια προσπάθεια συσχέτισης της πειραματικής σταθεράς διάστασης pK_a και των θεωρητικών μεγεθών ΔE_a και ΔE_b της εξίσωσης (12). Αρχικά έγινε η σύγκριση της βασικότητας βάσεων που διαφέρουν λίγο στη χημική τους δομή. Κλασικό παράδειγμα είναι η βασικότητα της ανιλίνης (σχήμα 5α) της μέτα-νίτρο-ανιλίνης (σχήμα 5β) και της πάρα-νίτρο-ανιλίνης (σχήμα 5γ). Στο ίδιο

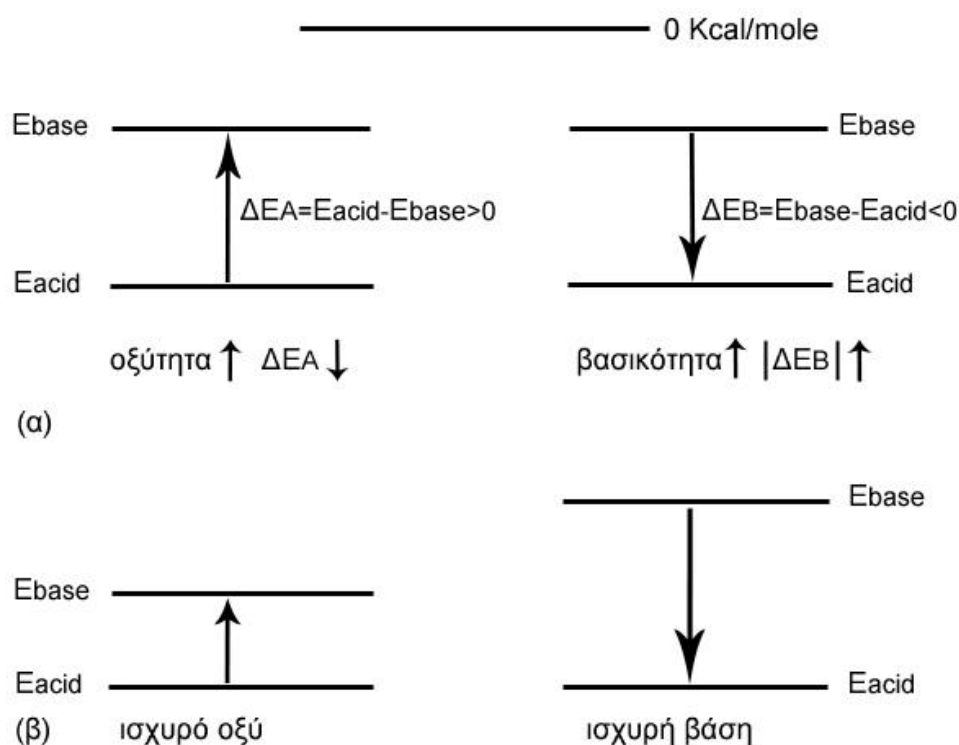
σχήμα φαίνονται και τα αντίστοιχα οξέα μετά από την πρωτονίωση των αντίστοιχών βάσεων. Οι βάσεις αυτές πρωτονιώνονται στην αμινομάδα $-NH_2$, η οποία είναι και η περισσότερο πυρηνόφιλη ομάδα.

Στον πίνακα 1 φαίνονται οι ολικές ενέργειες E_{base} και E_{acid} των βάσεων και των αντίστοιχων οξέων, τα θεωρητικά μέτρα ΔE_B και ΔE_A της βασικότητας και της οξύτητας κάθε ένωσης και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές διάστασης pK_a . Από τις τρεις αυτές βάσεις η ανιλίνη είναι η ισχυρότερη διότι έχει τη μεγαλύτερη τιμή pK_a ²⁰. Αντιθέτως η μέτα-νίτρο-ανιλίνη και η πάρα-νίτρο-ανιλίνη είναι λιγότερο ισχυρές εξαιτίας της νιτρομάδας $-NO_2$. Η ηλεκτρόφιλη ομάδα $-NO_2$ έλκει ένα μέρος του ηλεκτρονικού νέφους της ομάδας $-NH_2$ μετατρέποντάς τη σε λιγότερο πυρηνόφιλη ομάδα, άρα και λιγότερο ικανή να δρα σαν αποδέκτης πρωτονίων (ή δότης ηλεκτρονίων). Έτσι, οι τιμές του pK_a της πάρα-νίτρο-ανιλίνης και της μέτα-νίτρο-ανιλίνης είναι μικρότερες από αυτή της ανιλίνης.

Από τον πίνακα 1 φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η βασικότητα μιας βάσης κατά τη φορά της αντίδρασης $B+H^+ \rightarrow BH$ (δηλαδή καθώς μεγαλώνει η τιμή pK_a) το μέγεθος ΔE_B μεγαλώνει κατά απόλυτη τιμή και γίνεται περισσότερο αρνητικό. Καθώς αυξάνεται η οξύτητα ενός οξέος κατά τη φορά της αντίδρασης $BH \rightarrow B+H^+$ (δηλαδή καθώς μικραίνει η τιμή pK_a) το μέγεθος ΔE_A μεγαλώνει κατά απόλυτη τιμή και γίνεται περισσότερο θετικό. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει κάνοντας αντίστοιχους υπολογισμούς και για άλλες αντιδράσεις διάστασης οξέων όπως φαίνεται στον πίνακα 2. Από τους πίνακες 1 και 2 παρατηρείται ότι μια ισχυρή βάση, είναι αυτή που η ολική ενέργεια του μορίου της σταθεροποιείται σε μεγάλο βαθμό (το μέγεθος ΔE_B είναι αρνητικό και έχει μεγάλη τιμή) κατά την πρωτονίωση της (σχήμα 6α). Ένα ισχυρό οξύ είναι αυτό που απαιτεί λίγη ενέργεια (το μέγεθος ΔE_A είναι θετικό και έχει μικρή τιμή) για να παρατηρηθεί η διάστασή του (σχήμα 6β).

pK_a ²⁰	ΔE_A (Kcal/mole)	E_{acid} (Hartree)	Οξύ \rightleftharpoons Βάση		E_{base} (Hartree)	ΔE_B (Kcal/mole)
4.60	215.7890	-595.20997	P-ανιλίνη	Ανιλίνη	-287.59730	-215.7890
2.47	204.38552	-492.51395	P-μέτα-νίτρο-ανιλίνη	μέτα-νίτρο-ανιλίνη	-492.18824	-204.38552
1.10	200.93799	-492.51317	P-πάρα-νίτρο-ανιλίνη	πάρα-νίτρο-ανιλίνη	-492.19295	-200.93799

Πίνακας 1. Συσχετισμός της πειραματικής τιμής pK_a ²⁰ και του θεωρητικού μεγέθους ΔE_A και ΔE_B για τρεις παρόμοιες χημικές ενώσεις.



Σχήμα 6. Σχηματικό της ολικής ενέργειας E_{tot} (α) μιας βάσης B και της αντίστοιχης πρωτονιωμένης βάσης BH (το οποίο μετατρέπεται σε οξύ) και (β) ενός οξέος και AH και του οξέος A μετά την διάσταση (το οποίο μετατρέπεται σε βάση).

Στους υπολογισμούς του πίνακα 2, το μόριο της βάσης είναι συνήθως ένα ανιόν διότι έχει ένα ηλεκτρόνιο επιπλέον. Σε τέτοια μόρια συνήθως υπολογίζεται θετική τιμή του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Ποιοτικά αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο δεν είναι δέσμιο άρα και η ένωση είναι ασταθής. Αυτή η συμπεριφορά είναι ένα χαρακτηριστικό σφάλμα (artifact) της ίδιας της μεθόδου DFT²¹.

Τα αποτελέσματα αυτά δίνουν όμως μια ποιοτική εικόνα των αλληλεπιδράσεων οξέος-βάσης. Ωστόσο, με τη μέθοδο αυτή προκύπτουν λογικά αποτελέσματα στις πρωτονιωμένες βάσεις όπως αυτές του πίνακα 1. Οι βάσεις αυτές όπως φαίνεται και στον πίνακα 1 είναι ουδέτερες και δεν παρατηρείται το πρόβλημα που περιγράφηκε παραπάνω.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι σε παρόμοιους αλλά ακριβέστερους υπολογισμούς στα πλαίσια της θεωρίας DFT, έχει γίνει η συσχέτιση της πειραματικής τιμής του pK_a στην αέριο φάση και της διαφοράς των ολικών ενεργειών με σχετικά μεγάλη ακρίβεια για διάφορες μοριακές ενώσεις²²⁻²³. Οι υπολογισμοί αυτοί όμως είναι ιδιαίτερα δαπανηροί όσον αφορά την απαιτούμενη υπολογιστική ισχύ και ήταν αδύνατον να πραγματοποιηθούν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

pK_a^{20}	ΔE_A (Kcal/mole)	Οξύ	\rightleftharpoons	Βάση	ΔE_B (Kcal/mole)
4-5	352.7477	CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻	-352.7477
7	360.0861	H ₂ S		HS ⁻	-360.0861
9.2	361.7211	HCN		CN ⁻	-361.7211
10	362.9337	CH ₃ CH ₂ NO ₂		CH ₃ C ⁻ HNO ₂	-362.9337
16	371.9236	CH ₃ CH ₂ COH		CH ₃ C ⁻ HCOH	-371.9236
19-20	376.8958	CH ₃ COCH ₂ CH ₃		CH ₃ COCH ⁻ CH ₃	-376.8958
25	381.4667	CH ₃ CH ₂ C≡N		CH ₃ C ⁻ HC≡N	-381.4667
38	424.2230	NH ₃		NH ₂ ⁻	-424.2230
50	433.8539	C ₂ H ₆		C ₂ H ₅ ⁻	-433.8539

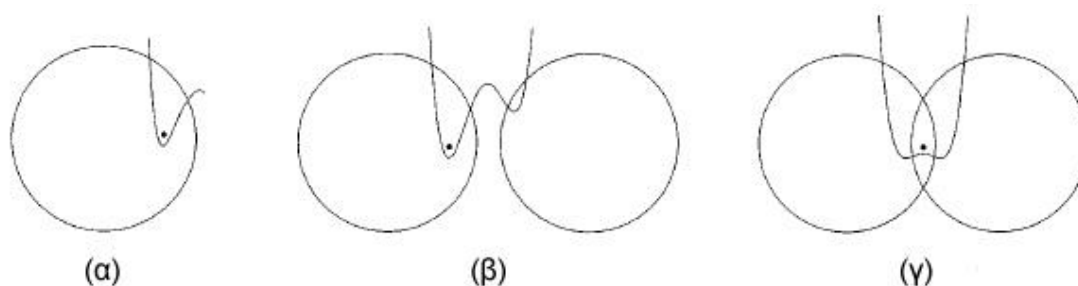
Πίνακας 2. Συσχετισμός της πειραματικής τιμής pK_a^{20} και του θεωρητικού μεγέθους ΔE_A και ΔE_B για διαφορετικές χημικές ενώσεις.

2.3 Φαινόμενα μεταφοράς σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες

Στο τμήμα 2.3, περιγράφονται οι μηχανισμοί των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς σε έναν ηλεκτρολύτη, εστιάζοντας κυρίως στην περιγραφή των φαινομένων αυτών μέσα σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες πρωτονίων. Επίσης, περιγράφεται η ιοντική αγωγιμότητα ενός πολυμερικού ηλεκτρολύτη που εξαρτάται άμεσα από την 'ευκινησία' των αλυσίδων του πολυμερούς ή της πολυμερικής μήτρας, αν πρόκειται για σύνθετο πολυμερικό ηλεκτρολύτη (μείγμα μορίων/ πολυμερικής μήτρας).

2.3.1 Μηχανισμοί ιοντικής αγωγιμότητας

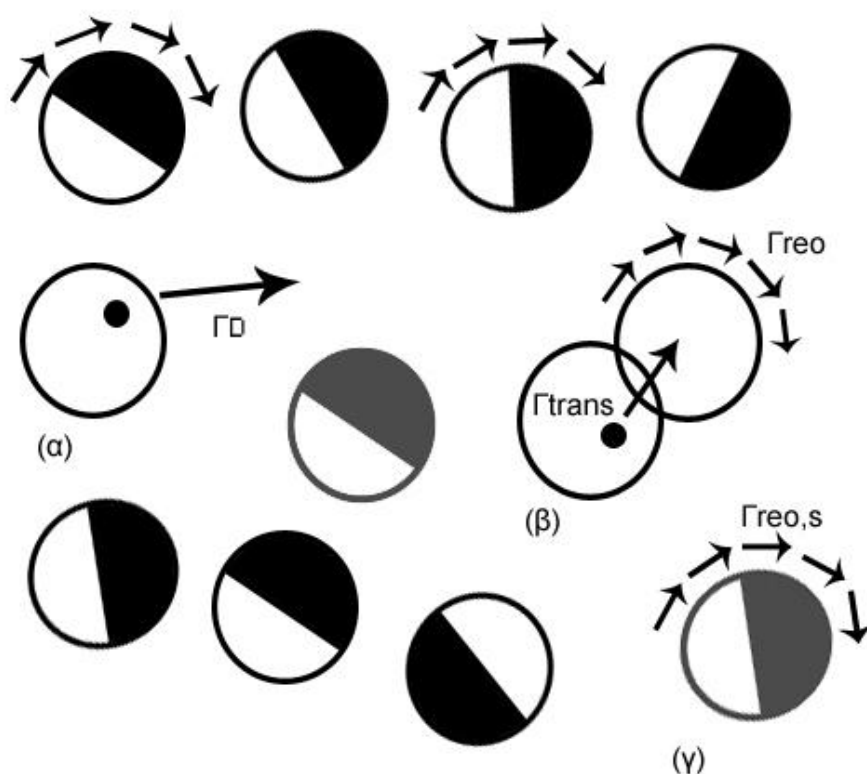
Το πρωτόνιο H^+ είναι το μοναδικό ιόν το οποίο δεν έχει γύρω του κάποιο ηλεκτρονικό νέφος. Έτσι, σε ένα σύστημα ενός πολυμερικού ηλεκτρολύτη, το ιόν του πρωτονίου αλληλεπιδρά με το γειτονικό του περιβάλλον όπως για παράδειγμα, την περιβάλλουσα πολυμερική μήτρα. Πιο συγκεκριμένα, το πρωτόνιο αλληλεπιδρά έντονα με το ηλεκτρονικό νέφος των γειτονικών του ατόμων, με αποτέλεσμα το γειτονικό ηλεκτρονικό νέφος να αποκτά εν μέρει τον $1s$ χαρακτήρα του πρωτονίου. Συνήθως το πρωτόνιο αλληλεπιδρά με ηλεκτραρνητικά άτομα όπως αυτά του οξυγόνου και του αζώτου.



Σχήμα 7. Απλοποιημένο σχηματικό των δεσμών που δημιουργεί ένα πρωτόνιο όταν βρίσκεται ανάμεσα σε ενεργές (βασικές) θέσεις²⁴. **(α)** Όταν η ενεργός θέση είναι απομακρυσμένη από άλλες ενεργές θέσεις (δημιουργία δεσμού $O-H$). **(β)** Όταν δύο ενεργές θέσεις βρίσκονται σε ενδιάμεσες αποστάσεις μεταξύ τους (δημιουργία δεσμού $O-H\cdots O$). **(γ)** Όταν δύο ενεργές θέσεις βρίσκονται σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους (δημιουργία δεσμού $O-H-O$).

Στο σχήμα 7 φαίνεται ένα απλοποιημένο σχηματικό δυο γειτονικών θέσεων αλληλεπίδρασης με το πρωτόνιο και του αλληλεπιδρώντος με τις θέσεις αυτές πρωτονίου. Αυτές οι δυο θέσεις θα μπορούσαν να είναι για παράδειγμα δυο γειτονικά άτομα οξυγόνου. Αν ένα άτομο οξυγόνου είναι αρκετά απομονωμένο από γειτονικά άτομα οξυγόνου (σχήμα 7α), τότε το πρωτόνιο βρίσκει ισορροπία βαθιά μέσα στο ηλεκτρονικό νέφος του οξυγόνου και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δεσμού $O-H$. Στην περίπτωση κατά την οποία δυο ηλεκτρομαγνητικά άτομα οξυγόνου βρίσκονται σε μια ενδιάμεση απόσταση (σχήμα 7β), τότε το πρωτόνιο αλληλεπιδρά ταυτόχρονα και με τα δύο άτομα. Στην περίπτωση αυτή το πρωτόνιο θα βρίσκεται βαθύτερα μέσα στο ηλεκτρονικό νέφος του ενός ατόμου οξυγόνου. Η κατάσταση αυτή οδηγεί σε δυο δεσμούς, έναν ισχυρό μικρού μήκους και έναν ασθενή μεγάλου μήκους. Στην περίπτωση αυτή έχουμε τη δημιουργία του ασύμμετρου δεσμού $O-H\cdots O$. Σε περίπτωση φαινομένων μεταφοράς του πρωτονίου ο ένας δεσμός διαδραματίζει το ρόλο του δότη πρωτονίου και ο άλλος τον αποδέκτη πρωτονίου. Στην περίπτωση κατά την οποία δυο άτομα οξυγόνου βρίσκονται σε πολύ μικρές αποστάσεις, τότε το ιόν του πρωτονίου ενδέχεται να βρίσκεται ταυτόχρονα στο ηλεκτρονικό νέφος των δυο οξυγόνων. Έχουμε δηλαδή τη δημιουργία δυο σχεδόν ισοδύναμων δεσμών ανάμεσα στο πρωτόνιο και τα γειτονικά οξυγόνα ($O-H-O$).

Όπως έγινε αντιληπτό, από το σχήμα 7 τα φαινόμενα μεταφοράς σε έναν πολυμερικό ηλεκτρολύτη ή πιο συγκεκριμένα, η πρωτονική αγωγιμότητα είναι μια περίπλοκη διαδικασία. Στα τέλη τις δεκαετίας του 60 αναγνωρίστηκε ότι η διάχυση των πρωτονίων σε έναν ηλεκτρολύτη σχετίζεται με την σύζευξη πρωτονίων-φωονίων²⁵⁻²⁶. Αυτό σημαίνει ότι η ιοντική αγωγιμότητα σχετίζεται με τη δυναμική συμπεριφορά του περιβάλλοντος του πρωτονίου.



Σχήμα 8. Απλοποιημένο σχηματικό των μηχανισμών μεταφοράς σε έναν πολυμερικό ηλεκτρολύτη²⁴. **(α)** Μεταφορικός μηχανισμός μεταφοράς (vehicular mechanism). **(β)** Μηχανισμός αγωγιμότητας Grotthuss. **(γ)** Υποβοήθηση της μεταφοράς των πρωτονίων μέσω του επαναπροσανατολισμού των μορίων διαλύτη.

Στο σχήμα 8 φαίνονται οι διάφοροι μηχανισμοί που σχετίζονται με την ιοντική αγωγιμότητα μέσα σε έναν πολυμερικό ηλεκτρολύτη. Ένα πρωτόνιο είναι δυνατό να συνεισφέρει στην ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη όταν αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι ιοντικών ενώσεων μεγαλύτερου μεγέθους, όπως για παράδειγμα H_3O^+ ή $H_5O_2^+$. Τα μεγαλύτερα αυτά ιόντα δρουν σαν ‘οχήματα’ μέσα στα οποία μεταφέρονται τα πρωτόνια μέσω της διάχυσης βαρύτερων ιοντικών συμπλεγμάτων, όπως τα H_3O^+ ή $H_5O_2^+$. Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός και ως μεταφορικός μηχανισμός (ή vehicular mechanism²⁴⁻²⁵) και φαίνεται στο σχήμα 8α. Η διεργασία αυτή συμβαίνει σε ένα χαρακτηριστικό ρυθμό Γ_D ο οποίος όπως είναι φυσικό σχετίζεται με τη διάχυση μορίων σε μια μήτρα. Στην περίπτωση που τα ‘οχήματα’ αυτά παρουσιάζουν τοπική δυναμική κίνηση τότε ο μηχανισμός αγωγιμότητας αλλάζει μορφή (σχήμα 8β). Τέτοια ‘οχήματα’ με τοπική δυναμική

μπορεί για παράδειγμα να είναι διαφορές ηλεκτραρνητικές ομάδες ενός πολυμερούς ή ενός μακρομορίου οι οποίες δεν είναι δυνατόν να παρουσιάσουν μακροσκοπικά φαινόμενα διάχυσης. Στην περίπτωση αυτή, τα πρωτόνια μεταφέρονται από ενεργό σε ενεργό θέση μέσω δεσμών υδρογόνου. Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται και από έναν επαναπροσανατολισμό του περιβάλλοντος των πρωτονίων, δηλαδή των ενεργών θέσεων της μήτρας στην οποία κινούνται τα πρωτόνια.

Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή στη βιβλιογραφία και σαν μηχανισμός Grotthuss^{24, 26}. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει δυο διαφορετικούς ρυθμούς. Το ρυθμό Γ_{trans} μετακίνησης των πρωτονίων από μια ενεργό θέση σε μια άλλη και το ρυθμό Γ_{reo} επαναπροσανατολισμού του περιβάλλοντος των πρωτονίων όπως φαίνεται στο σχήμα 8β. Εάν μέσα στη μήτρα βρίσκονται κάποια μικρά μόρια διαλύτη τότε και αυτά με τον επαναπροσανατολισμό τους (με ρυθμό Γ_{reo}^S) ενδέχεται να υποβοηθούν τα φαινόμενα μεταφοράς των πρωτονίων (σχήμα 8γ).

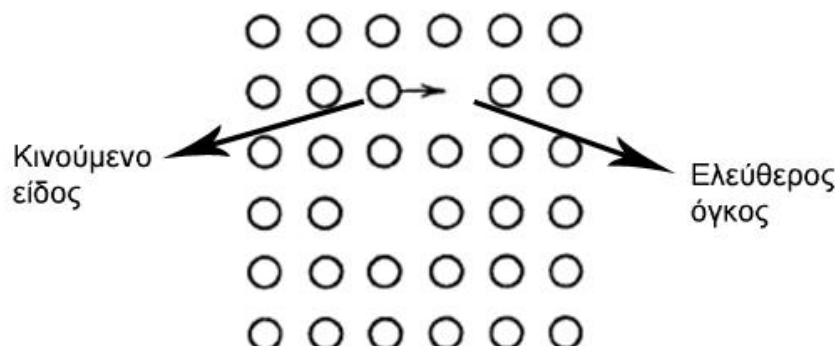
Ο επαναπροσανατολισμός της μήτρας μετά από κάθε μεταφορά ενός πρωτονίου από μια ενεργό θέση σε μια άλλη, καθώς επίσης και ένα απλοποιημένο μοντέλο της διαδικασίας αυτής παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, η ιδιότητα αυτή του επαναπροσανατολισμού, περιγράφεται μέσω της θεωρίας του ελεύθερου όγκου, ενώ στην επόμενη παράγραφο το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται σαν 'ευκινησία των αλυσίδων του πολυμερούς'.

2.3.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη (θεωρία ελεύθερου όγκου)

Ένας βασικός παράγοντας εξάρτησης της ιοντικής αγωγιμότητας ενός πολυμερικού ηλεκτρολύτη είναι και η 'ευκινησία' των αλυσίδων του πολυμερούς. Στην παράγραφο αυτή η 'ευκινησία' των πολυμερικών αλυσίδων περιγράφεται στα πλαίσια κάποιας από τις προσεγγιστικές θεωρίες τύπου ελεύθερου όγκου²⁷ (free volume theories). Σύμφωνα με θεωρίες του υπόψη τύπου, μία μικρή οντότητα μέσα σε ένα πολυμερές (για παράδειγμα ένα ευκίνητο ιόν), κινείται όταν τοπικά μέσα στον ηλεκτρολύτη δημιουργούνται ανοίγματα που προέρχονται από την τοπική κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων και έχουν μεγέθη που εξαρτώνται από την θερμοκρασία (ιδίως την σχέση της με αυτή της υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς) και τις διαστάσεις (ιδίως την τοπική διάμετρο) των αλυσίδων. Στο σχήμα 9 φαίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα της διαδικασίας αυτής.

Η μεταφορά αυτή του ιόντος συμβαίνει όταν στην περιοχή του ηλεκτρολύτη γύρω από το ιόν ανοίξει ένα κενό μεγαλύτερο από έναν κρίσιμο όγκο V^* μέσω της θερμικής διακύμανσης του ελεύθερου όγκου του ηλεκτρολύτη. Η πιθανότητα P_h να βρεθεί ένας όγκος γύρω από το ιόν μεγαλύτερος του V^*_i δίνεται από την σχέση²⁸:

$$P_h = \exp\left(-\gamma \frac{V_i^*}{V_f}\right) \quad (15)$$



Σχήμα 9. Σχηματικό της θεωρίας ελεύθερου όγκου για ένα κινούμενο είδος μέσα σε ένα πολυμερές, όπως για παράδειγμα για ένα ευκίνητο ιόν το οποίο κινείται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη.

με γ μια αριθμητική σταθερά που εκφράζει την επικάλυψη των ελεύθερου όγκου και V_f τον ελεύθερο όγκο του πολυμερούς. Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς V_f , τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα P_h . Η ευκινησία μ ενός κινούμενου ιόντος μέσα στον ηλεκτρολύτη αυξάνει εκθετικά με την αύξηση του ελεύθερου όγκου²⁹:

$$\mu \propto \exp\left(-\frac{\gamma V^*}{V_f}\right) \quad (16)$$

Επίσης είναι γνωστό πως η πίεση επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη. Στο παρελθόν έχουν δημοσιευθεί διάφορες εργασίες στις οποίες μελετάται η επίδραση της πίεσης (υψηλές τιμές πίεσης) στην ιοντική αγωγιμότητα διαφόρων άμορφων υλικών όπως σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες³⁰⁻³² και ηλεκτρολύτες με την μορφή υάλου³³. Το φαινόμενο αυτό επίδρασης της πίεσης σχετίζεται άμεσα με την ευκινησία των αλυσίδων του πολυμερούς. Έτσι, κατά την αύξηση της πίεσης, ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς μειώνεται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.

Μια μακροσκοπική παράμετρος η οποία σχετίζεται με την ευκινησία των πολυμερικών αλυσίδων είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη. Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη σε σχέση με την θερμοκρασία εφαρμογής, τόσο μεγαλύτερη αναμένεται να είναι η ευκινησία των πολυμερικών αλυσίδων του ηλεκτρολύτη.

Οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για μεγάλη ποικιλία πολυμερών εμφανίζονται σε πηγές όπως κατάλληλα εγχειρίδια³⁴⁻³⁵. Γενικά οι

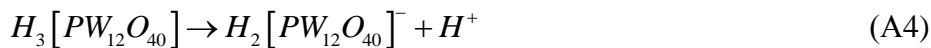
απαιτήσεις ενός πολυμερούς χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης είναι οι έξης:

- Μικρού βαθμού ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων.
- Εύκολη περιστροφή των δεσμών της κύριας πολυμερικής αλυσίδας σε θερμοκρασία δωματίου λόγω της θερμικής ενέργειας $k_B T$.
- Επαρκής ελεύθερος όγκος V_f μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων.

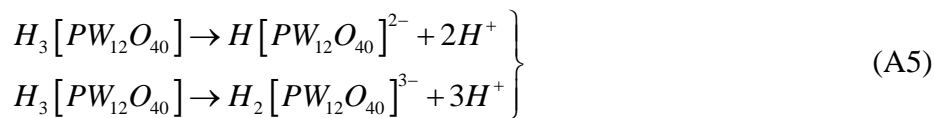
2.4 Φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς στον ηλεκτρολύτη POM/PMMA

Εδώ περιγράφονται εν συντομία οι μηχανισμοί των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς στο σύνθετο πολυμερικό ηλεκτρολύτη που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή. Η ποιοτική αυτή περιγραφή έγινε στηριζόμενη στη θεωρία του κεφαλαίου αυτού.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από όξινα μόρια 12-φώσφο-βολφραμικού οξέος ($H_3[PW_{12}O_{40}]$) μέσα σε μήτρα πολύ-μεθακρυλικού μεθυλεστέρα ($PMMA$). Η μήτρα του $PMMA$ χρησιμοποιήθηκε λόγω της μηχανικής της σταθερότητας³⁶ και της ευκολίας παρασκευής λεπτών υμενίων $PMMA$ με εφάπλωση δια περιστροφής σε επιφάνειες πυριτίου και διοξειδίου του πυριτίου. Το μόριο $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (POM ή HPW) ανήκει στη γενικότερη κατηγορία των πολυοξομεταλλικών ενώσεων και είναι ένα οξύ τύπου Keggin³⁷⁻⁴⁰. Το μόριο HPW επιλέχθηκε διότι είναι ένα ισχυρά όξινο μόριο κατά Brønsted⁴¹⁻⁴³. Έτσι εξαιτίας της υψηλής του οξύτητας, δίσταται εύκολα παράγοντας πρωτόνια H^+ σύμφωνα με την αντίδραση (A4):

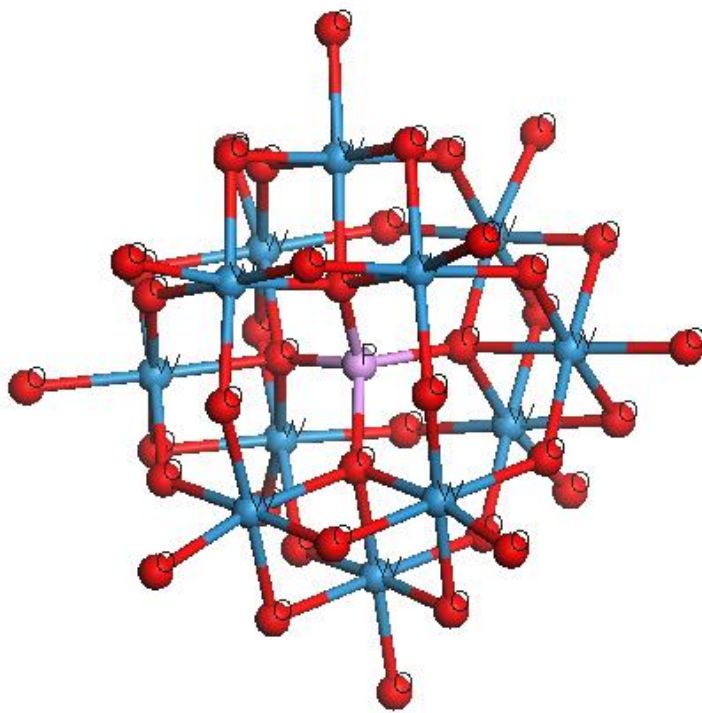


Το μόριο του HPW ενδέχεται βέβαια να παρουσιάζει και δεύτερη ή τρίτη διάσταση σύμφωνα με την αντίδραση (A5):



Το ανιόν $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ του μορίου HPW φαίνεται στο σχήμα 10. Το φορτίο του ανιόντος ισοσταθμίζεται από τρία πρωτόνια δημιουργώντας το ηλεκτρικά ουδέτερο μόριο του $H_3[PW_{12}O_{40}]$.

Στο σημείο αυτό θα γίνει μια προσπάθεια συσχετισμού των θεωρητικών υπολογισμών των οξέων/ βάσεων του σχήματος 6 του παρόντος κεφαλαίου. Έτσι, για ταχέα φαινόμενα μεταφοράς απαιτούνται:



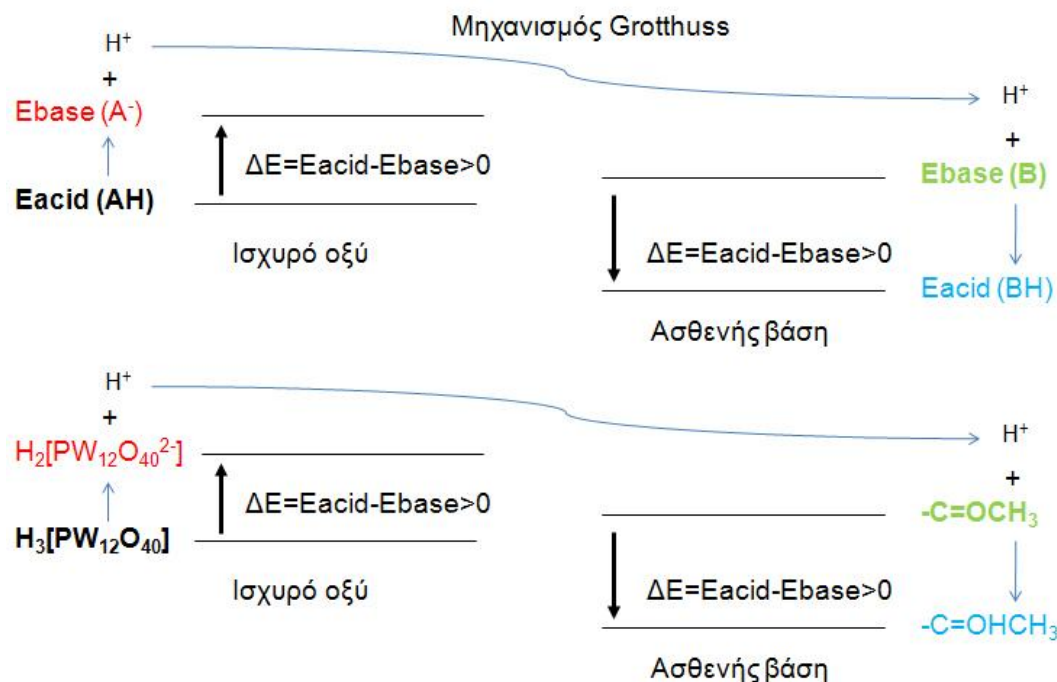
Σχήμα 10. Σχηματικό του ανιόντος $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ του μορίου *HPW*.

- ισχυρά όξινης θέσεις τα οποία να έχουν μικρές ενεργειακές απαιτήσεις κατά τη διάστασή τους.
- ασθενώς βασικές θέσεις οι οποίες κατά την πρωτονίωσή τους να μην έχουν μεγάλο ενεργειακό κέρδος.

Οι όξινης θέσεις διαδραματίζουν το ρόλο του δότη των πρωτονίων μέσω της διάστασης τους και οι βασικές θέσεις το ρόλο του αποδέκτη των πρωτονίων μέσω της πρωτονίωσης τους. Για μακροσκοπικά φαινόμενα μεταφοράς, οι βασικές θέσεις με τη σειρά τους πρέπει να δράσουν σαν δότες πρωτονίων και για το λόγο αυτό επιβάλλεται να είναι ασθενώς βασικές.

Στην υποθετική περίπτωση κατά την οποία οι θέσεις αυτές είναι ισχυρά βασικές, η πρωτονίωση τους ενδέχεται να είναι μόνιμη. Το γεγονός αυτό είναι ικανό να περιορίσει τα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας. Επίσης, εκτός από την οξύτητα και τη βασικότητα των διαφόρων ενεργών θέσεων, μεγάλη σημασία διαδραματίζει και η πυκνότητα των θέσεων αυτών. Η μεγαλύτερη πυκνότητα τέτοιων ενεργών θέσεων ενδέχεται να ευνοεί τα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας του πολυμερικού ηλεκτρολύτη.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις, σχεδιάζεται ένα ποιοτικό μοντέλο όσον αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* που μελετάται στην παρούσα διατριβή. Το μοντέλο αυτό σχεδιάζεται στο σχήμα 11.



Σχήμα 11. Μοντέλο φαινομένων μεταφοράς του ηλεκτρολύτη $H_3[PW_{12}O_{40}]/PMMA$ ή *POM/PMMA*.

Το μόριο του $H_3[PW_{12}O_{40}]$ κατά την διάστασή του παράγει πρωτόνια H^+ σύμφωνα με την αντίδραση (A4). Επειδή το μόριο αυτό είναι ένα ισχυρά όξινο μόριο, η διάστασή του δεν έχει μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις. Αν θεωρηθεί ο ‘μεταφορικός’ μηχανισμός αμελητέος, το ελεύθερο αυτό πρωτόνιο μετακινείται μέσω της περιβάλλουσας μήτρας σε μία βασική της θέση. Μια τέτοια βασική θέση είναι το οξυγόνο της εστερικής ομάδας $-C=O-$ του *PMMA*. Η ομάδα αυτή κατά την πρωτονίωσή της σταθεροποιείται σε μια ομάδα χαμηλότερης ενέργειας $-C=O-H$. Η σταθεροποίηση αυτή δε θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη, έτσι ώστε να είναι ξανά δυνατή η διάσταση του δημιουργούμενου οξέος $-C=O-H$. Με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται η μακροσκοπική μεταφορά των ιόντων του πρωτονίου μέσα στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη.

2.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάστηκε το βασικό θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο απαιτείται για την κατανόηση των διεπιφανειακών φαινομένων του συστήματος μετάλλου/ ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και των μηχανισμών ιοντικής μεταφοράς σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Παρουσιάστηκαν τα βασικά μοντέλα περιγραφής των

διεπιφανειακών φαινομένων (μοντέλα Helmholtz, Gouy-Chapmann και Stern), καθώς επίσης και τα σημεία επιτυχίας και αποτυχίας περιγραφής της διεπιφανειακής χωρητικότητας που προσφέρει κάθε μοντέλο.

Επίσης, έγινε η περιγραφή των θεωρητικών υπολογισμών από πρώτες αρχές της οξύτητας/ βασικότητας χημικών ομάδων και ενώσεων. Οι υπολογισμοί αυτοί μπορεί να αποτελέσουν ένα θεωρητικό εργαλείο για την κατανοηση των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς σε έναν πρωτονικό ηλεκτρολύτη όπως είναι αυτός του *POM/PMMA* (ή το στρώμα του *PTL* της προτεινόμενης μνήμης πρωτονίων). Έτσι η περιγραφή των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς στο πλαίσιο αντιδράσεων οξέος/ βάσεως και της θεωρίας ελεύθερου όγκου, μπορεί να δώσει μια ποιοτική εικόνα για τους μηχανισμούς υπερπήδησης (hopping) ιόντων, τις πιθανές χημικές ομάδες στις οποίες λαμβάνει χώρα ένα συμβάν υπερπήδησης και τις χαρακτηριστικές ομάδες που θα πρέπει να έχει ένα πολυμερές προκειμένου να υποστηρίξει γρήγορα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς. Επίσης, οι υπολογισμοί βασικότητας αποτελούν εργαλείο θεωρητικής μελέτης του στρώματος παγίδευσης των πρωτονίων *PTL* της μνήμης πρωτονίων. Όπως είναι φυσικό, η ταχύτητα των ιόντων του ηλεκτρολύτη αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα που καθορίζει τους χρόνους εγγραφής της μνήμης των πρωτονίων. Εκτός από την κατανόηση των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς, οι αντιδράσεις οξέων/ βάσεων αποτελούν ένα εξίσου σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση του στρώματος παγίδευσης των πρωτονίων της πολυμερικής μνήμης. Όπως περιγράφηκε στο τέλος του προηγούμενου κεφαλαίου, το στρώμα παγίδευσης των πρωτονίων *PTL*, αποτελείται από χημικές ομάδες υψηλής βασικότητας, οι οποίες κατά την πρωτονίωση τους παγιδεύουν πρωτόνια του στρώματος του πολυμερικού ηλεκτρολύτη *PCL*. Η δέσμευση των πρωτονίων στο δεύτερο στρώμα *PTL*, καθορίζει τους χρόνους συγκράτησης των δεδομένων της μνήμης. Η ισχυρότερη δέσμευση των πρωτονίων στο *PTL* υπονοεί μεγαλύτερους χρόνους συγκράτησης των δεδομένων στη μνήμη. Έτσι η θεωρητική κατανόηση της διαδικασίας πρωτονίωσης βάσεων αποσκοπεί στη μελλοντική επιλογή χαρακτηριστικών βάσεων (είτε βασικών μορίων, είτε πολυμερών με βασικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα τους) οι οποίες είναι ικανές να δράσουν σαν παγίδες πρωτονίων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd ed. (Wiley, New York, 2001).
2. D. C. Grahame, *Chemical Reviews* 41 (3), 441-501 (1947).
3. H. Helmholtz, *Annalen der Physik* 165 (6), 211-233 (1853).
4. D. L. Chapman, *Philosophical Magazine Series 6* 25 (148), 475-481 (1913).
5. M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* 9 (1), 457-468 (1910).
6. O. Stern, *Z., Elektrochem.* 30, 508 (1930).
7. E. Spohr, in *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*, edited by D. Henderson, M. Holovko and A. Trokhymchuk (Springer Netherlands, 2005), Vol. 206, pp. 361-379.
8. C. A. Vincent, *Progress in Solid State Chemistry* 17 (3), 145-261 (1987).
9. P. Colomban, *Annales De Chimie-Science Des Materiaux* 24 (1), 1-18 (1999).
10. Z. W. Yang, D. H. Coutinho, R. Sulfstede, K. J. Balkus and J. R. Ferraris, *Journal of Membrane Science* 313 (1-2), 86-90 (2008).
11. R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. (Oxford University Press New York Oxford England, 1989).
12. W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 2001).
13. B. Delley, *The Journal of Chemical Physics* 113 (18), 7756-7764 (2000).
14. B. Delley, *Computational Materials Science* 17 (2-4), 122-126 (2000).
15. *Computational Materials Science* 17, 122-126 (2000).
16. A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* 88 (2), 1053-1062 (1988).
17. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B* 37 (2), 785 (1988).
18. X. J. Sun and J. K. Lee, *Journal of Organic Chemistry* 72 (17), 6548-6555 (2007).
19. G. L. Miessler and D. A. Tarr, *Inorganic chemistry*, 2nd ed. (Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 1999).
20. M. Smith and J. March, *March's advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure*, 6th ed. (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007).
21. D. B. Cook, *International Journal of Quantum Chemistry* 60 (4), 793-801 (1996).
22. P. Burk, I. A. Koppel, I. Koppel, I. Leito and O. Travnikova, *Chemical Physics Letters* 323 (5-6), 482-489 (2000).
23. J. N. Li, Y. Fu, L. Liu and Q. X. Guo, *Tetrahedron* 62 (50), 11801-11813 (2006).
24. K. D. Kreuer, *Chemistry of Materials* 8 (3), 610-641 (1996).
25. S. F. Fischer, G. L. Hofacker and M. A. Ratner, *The Journal of Chemical Physics* 52 (4), 1934-1947 (1970).
26. J. R. Sabin, S. Fischer and G. L. Hofacker, *International Journal of Quantum Chemistry* 3 (S3A), 257-263 (1969).
27. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 4th ed. (Wiley, Hoboken, N.J., 2006).
28. T. Miyamoto and K. Shibayama, *Journal of Applied Physics* 44 (12), 5372-5376 (1973).
29. F. Alloin, J. Bolton, J. L. Souquet and M. Duclot, *Solid State Ionics* 110 (1-2), 15-20 (1998).

30. W. Y. Ahn and Y. C. Bae, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 39 (13), 1484-1491 (2001).
31. J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. P. Calame, F. P. Pursel, D. R. Figueroa and C. G. Andeen, *Solid State Ionics* 9-10 (Part 2), 1139-1145 (1983).
32. A. V. Chadwick, J. H. Strange and M. R. Worboys, *Solid State Ionics* 9-10 (Part 2), 1155-1160 (1983).
33. J. M. Hutchinson, M. D. Ingram and A. H. J. Robertson, *Philosophical Magazine Part B* 66 (4), 449 - 461 (1992).
34. J. E. Mark, *Physical properties of polymer handbook*, 2nd ed. (Springer, New York, 2006).
35. J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, *Polymer handbook*, 4th ed. (Wiley, New York, 1999).
36. S. Gross, D. Camozzo, V. Di Noto, L. Armelao and E. Tondello, *European Polymer Journal* 43 (3), 673-696 (2007).
37. M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*. (Springer-Verlag, Berlin ; New York, 1983).
38. D.-L. Long, E. Burkholder and L. Cronin, *Chemical Society Reviews* 36 (1), 105-121 (2007).
39. M. T. Pope and A. Muller, *Angewandte Chemie-International Edition in English* 30 (1), 34-48 (1991).
40. Y. P. Jeannin, *Chemical Reviews* 98 (1), 51-76 (1998).
41. E. Papaconstantinou, *Chemical Society Reviews* 18, 1-31 (1989).
42. B. B. Bardin, S. V. Bordawekar, M. Neurock and R. J. Davis, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (52), 10817-10825 (1998).
43. R. S. Drago, J. A. Dias and T. O. Maier, *Journal of the American Chemical Society* 119 (33), 7702-7710 (1997).

Μέθοδοι χαρακτηρισμού/ κατασκευή διατάξεων

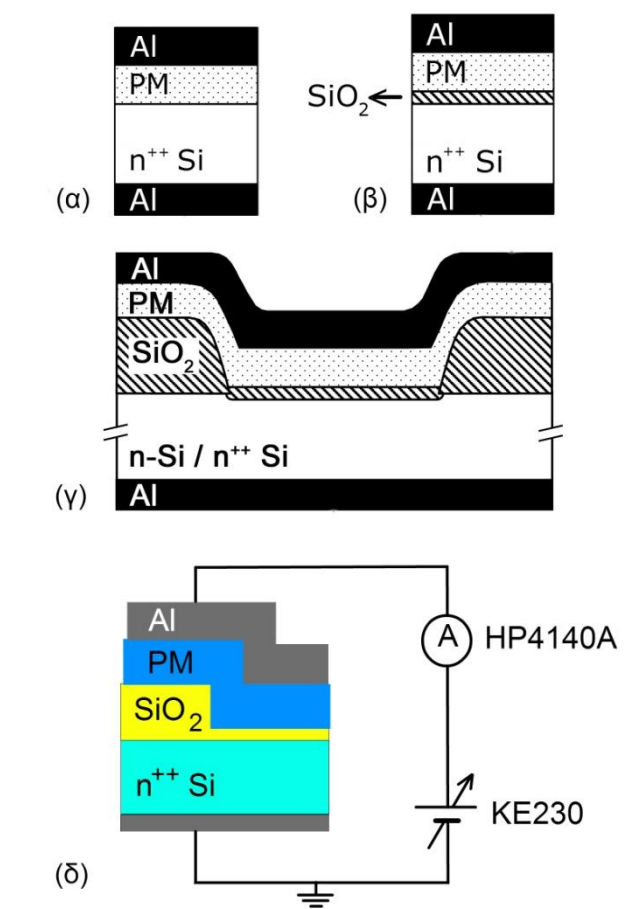
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των διατάξεων και των ηλεκτρολυτών της διατριβής. Οι μέθοδοι αυτές αναφέρονται κυρίως στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των πυκνωτών που κατασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια της διατριβής. Επίσης περιγράφονται τόσο οι φασματοσκοπικές, όσο και οι δομικές μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών υμενίων *POM/PMMA*. Τέλος, το κεφάλαιο καταλήγει με μια αναλυτική περιγραφή των διεργασιών που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή των διατάξεων της διατριβής.

3.1 Μέθοδοι ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διατάξεων

Στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ηλεκτρολυτικές διατάξεις. Οι διατάξεις αυτές κατασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος'. Τα σχήματα 1(α)-(γ) αποτελούν ένα απλοποιημένο σχηματικό των διατάξεων αυτών. Στο σχήμα 1(α) φαίνεται η συμμετρική δομή πυκνωτή με τον ηλεκτρολύτη *PM* (ή *POM/PMMA*) ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια *Al* και $n^{++} Si$. Στο σχήμα (β) απεικονίζεται μια δομή πυκνωτή, παρόμοια με αυτήν του σχήματος (α), με την εισαγωγή ενός λεπτού οξειδίου απομόνωσης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια *Al* και $n^{++} Si$ και στον ηλεκτρολύτη *PM*. Η δομή του σχήματος (γ) είναι παρόμοια με αυτή του σχήματος (β) απομονωμένη μέσω ενός παχιού οξειδίου απομόνωσης. Η δομή αυτή κατασκευάστηκε τόσο με συμμετρικά (*Al* και $n^{++} Si$), όσο και με μή συμμετρικά (*Al* και *n-Si*) ηλεκτρόδια. Το βαρέως νοθευμένο υπόστρωμα πυριτίου $n^{++} Si$, είναι μεταλλικό στη φύση του και για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόδια *Al* και $n^{++} Si$ αναφέρονται ως συμμετρικά. Σε χαμηλότερα επίπεδα νόθευσης, το υπόστρωμα του πυριτίου συμπεριφέρεται σαν ημιαγωγός και άρα τα ηλεκτρόδια *Al* και *n-Si* αναφέρονται σαν μή συμμετρικά. Η διαδικασία κατασκευής των διατάξεων θα περιγραφεί αναλυτικά στο τέλος του κεφαλαίου.

Ο χαρακτηρισμός των ηλεκτρολυτικών διατάξεων έγινε κατά κύριο λόγο μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Μετρήσεις Χωρητικότητας-Τάσης (*C-V*). Στις μετρήσεις αυτές εφαρμόζεται μια τάση στα άκρα της διάταξης, ενώ ταυτόχρονα μετριέται η χωρητικότητα της διάταξης αυτής μέσω ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού πλάτους (πχ 25 mV). Κλιμακώνοντας την τάση και μετρώντας ταυτόχρονα τη χωρητικότητα που αντιστοιχεί σε κάθε τάση σχηματίζεται η χαρακτηριστική Χωρητικότητας-Τάσης. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν με τον αναλυτή RLC HP4284A του εργαστηρίου ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής.
- Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (*I-V*). Στις μετρήσεις αυτές εφαρμόζεται μια τάση στα άκρα της διάταξης, ενώ ταυτόχρονα μετριέται το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη αυτή. Κλιμακώνοντας την τάση και μετρώντας ταυτόχρονα το ρεύμα που αντιστοιχεί σε κάθε τάση σχηματίζεται η χαρακτηριστική Ρεύματος-Τάσης. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν με το πικοαμπερόμετρο/ πηγή τάσης HP4140A (της HP) του εργαστηρίου ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής. Οι παραπάνω μετρήσεις (*C-V*, *I-V*) αποσκοπούν στη μελέτη της υστέρησης που παρουσιάζουν οι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές λόγω της κίνησης των ιόντων (πρωτονίων) μέσα στο υμένιο του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 1. (α)-(γ) Σχηματικό των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή. (α) Συμμετρική δομή πυκνωτή με τον ηλεκτρολύτη PM ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια Αλουμινίου *Al* και *n⁺⁺ Si*. (β) Συμμετρική δομή πυκνωτή του σχήματος (α) με την πρόσθετη εισαγωγή ενός λεπτού οξειδίου απομόνωσης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια *Al* και *n⁺⁺ Si* και στον ηλεκτρολύτη PM. (γ) Δομή πυκνωτή παρόμοια με αυτή του σχήματος (β) απομονωμένη μέσω ενός παχιού οξειδίου απομόνωσης. Η δομή αυτή κατασκευάστηκε τόσο με συμμετρικά (*Al* και *n⁺⁺ Si*), όσο και με μή συμμετρικά (*Al* και *n-Si*) ηλεκτρόδια. (δ) Απλοποιημένο σχηματικό του κυκλώματος μέτρησης μιας χαρακτηριστικής *I-t* της διάταξης του σχήματος (γ).

- Μετρήσεις μεταβατικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου (*I-t*). Στις μετρήσεις αυτές ανιχνεύεται το ρεύμα που αναπτύσσεται στο κύκλωμα συναρτήσει του χρόνου εφαρμόζοντας (ή αφαιρώντας) μια εξωτερική τάση στα άκρα (από τα άκρα) της μετρούμενης διάταξης. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν με το πικοαμπερόμετρο HP4140A, το οποίο διαθέτει ενσωματωμένο μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό σήμα του εργαστηρίου ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής και την πηγή τάσης KE230 (της Keithley). Οι μετρήσεις αυτές έχουν ως σκοπό την ανίχνευση του μεταβατικού ρεύματος, το οποίο οφείλεται στη μακροσκοπική κίνηση των ιόντων από και προς τα ηλεκτρόδια της μετρούμενης διάταξης. Όπως θα περιγραφεί λεπτομερέστερα και παρακάτω, μέσω των μετρήσεων *I-t* είναι δυνατή η μελέτη ενός ηλεκτρολύτη (ή ενός διηλεκτρικού) μέσω διηλεκτρικής

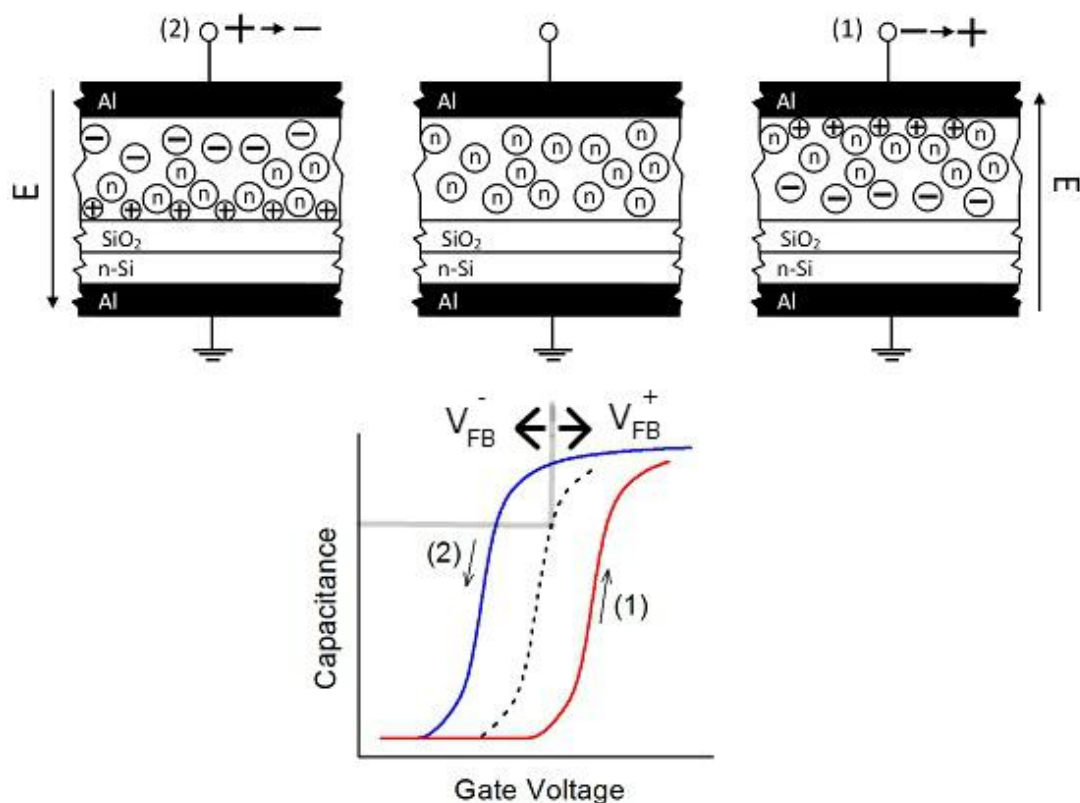
φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων. Ένα απλοποιημένο σχηματικό του κυκλώματος μέτρησης μιας χαρακτηριστικής $I-t$ φαίνεται στο σχήμα 1(δ).

- Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων. Στις μετρήσεις αυτές μετριέται η εμπέδηση εισόδου Y (Admittance) της διάταξης για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων (1 mHz-10 MHz) ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού πλάτους (πχ 100 mV). Οι μετρήσεις αυτές έγιναν στο Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος της σχολής εφαρμοσμένων επιστημών του Τ.Ε.Ι. Χανίων και στο εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας της σχολής ΣΕΜΦΕ του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με τον αναλυτή εμπέδησης Alpha της Novocontrol. Από τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι δυνατό να εξαχθεί μια πληθώρα μεγεθών και πληροφοριών όσον αφορά τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς σε ηλεκτρολύτες (π.χ. ιοντική αγωγιμότητα σ_{DC} , ενεργεία ενεργοποίησης E_a της ιοντικής αγωγιμότητας κτλ).

3.1.1 Μετρήσεις υστέρησης Χωρητικότητας-Τάσης

Οι μετρήσεις υστέρησης των χαρακτηριστικών $C-V$ γίνονται σε δομές ηλεκτρολυτικών πυκνωτών με μή συμμετρικά ηλεκτρόδια (Al και $n-Si$, σχήμα 1(γ)). Σε έναν τέτοιο πυκνωτή, εφαρμόζεται μια κυκλικά κλιμακούμενη σάρωση των τάσεων ($-V \rightarrow +V \rightarrow -V$) και ταυτόχρονα μετράται η χωρητικότητα για κάθε τιμή εφαρμοζόμενης τάσης. Όταν κατά τη διάρκεια μιας κυκλικής σάρωσης των τάσεων, μεταβάλλεται η κατανομή φορτίου μέσα στον ηλεκτρολύτη (ή γενικά σε ένα διηλεκτρικό), αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή της τάσης επιπεδοποίησης του πυκνωτή (V_{FB}), άρα και την εμφάνιση υστέρησης της χαρακτηριστικής $C-V$.

Στο σχήμα 2, έχει σχεδιαστεί ποιοτικά ένας ηλεκτρολυτικός πυκνωτής ο οποίος εμφανίζει φαινόμενα υστέρησης της χαρακτηριστικής $C-V$ λόγω της μακροσκοπικής κίνησης θετικά φορτισμένων ιόντων (πρωτονίων στη περίπτωση του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$). Για αρνητικές τιμές τάσεων στο ηλεκτρόδιο της πύλης (σάρωση $- \rightarrow +$), η τάση V_{FB} μετακινείται προς τα δεξιά και κατά σύμβαση ορίζεται σαν θετική ολίσθηση της V_{FB} (V_{FB}^+). Για θετικές τιμές τάσεων στο ηλεκτρόδιο της πύλης (σάρωση $+ \rightarrow -$), η τάση V_{FB} μετακινείται προς τα αριστερά και κατά σύμβαση ορίζεται σαν αρνητική ολίσθηση της V_{FB} (V_{FB}^-). Αντίθετα ο ηλεκτρολύτης στην ουδέτερη του μορφή, χωρίς δηλαδή να παρατηρείται κάποια κατανομή φορτίου στο εσωτερικό του, δεν προκαλεί σημαντική ολίσθηση της τάσης V_{FB} . Πειραματικές χαρακτηριστικές υστέρησης της $C-V$ ηλεκτρολυτικών πυκνωτών θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια.



Σχήμα 2. Χαρακτηριστική της $C-V$ υστέρησης ηλεκτρολυτικού πυκνωτή με ευκίνητα θετικά ιόντα (πρωτόνια στη περίπτωση του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$). Τα ανιόντα $H_2[PW_{12}O_{40}]^-$ του μορίου POM θεωρούνται πρακτικά ακίνητα. Η μεταβολή της κατανομής φορτίου κατά την διάρκεια μιας κυκλικής σάρωσης της τάσης προκαλεί την ολίσθηση της τάσης V_{FB} και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση υστέρησης με δεξιόστροφη φορά.

3.1.2 Τεχνική ITIC (Isothermal Transient Ionic Current)

Έστω ότι έχουμε ένα φιλμ ηλεκτρολύτη το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια που δρουν σαν φραγμοί ιόντων. Έστω επίσης ότι στο χρονικά εξαρτώμενο ρεύμα του ηλεκτρολύτη κυριαρχεί η μετακίνηση ιόντων. Το χρονικά μεταβαλλόμενο ιοντικό ρεύμα $I(t)$, εφαρμόζοντας μια σταθερή εξωτερική τάση V στα ηλεκτρόδια μπορεί να γραφτεί σαν²:

$$I(t) = \frac{AV^*(t)}{d} \cdot \sum_i [n_i(t) q_i \mu_i] \quad (1)$$

Με $V^*(t)$ η ενεργός τάση στο φιλμ του δείγματος, με εμβαδό ηλεκτροδίων A , και πάχος d . Το μέγεθος $n_i(t)$ είναι η συγκέντρωση των i ιόντων φορτίου q_i και ευκινησίας μ_i . Στην απλούστερη περίπτωση που στο φιλμ του ηλεκτρολύτη υπάρχει μόνο ένα είδος ευκίνητων ιόντων η σχέση (1) απλοποιείται στην:

$$I(t) = \frac{AV^*(t)}{d} \cdot [n(t)q\mu] \quad (2)$$

Το ιοντικό ρεύμα της εξίσωσης (2) μπορεί να περιγραφεί από τη χρονική εξάρτηση των όρων $V^*(t)$ και $n(t)$. Για την εξαγωγή μιας αναλυτικής σχέσης του ιοντικού ρεύματος γίνονται ορισμένες παραδοχές. Έτσι, κατά τους αρχικούς χρόνους μετακίνησης των ιόντων δεν εμφανίζονται φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου. Καθώς περνά ο χρόνος εφαρμογής της τάσης και συσσωρεύονται τα ιόντα στις διεπιφάνειες ηλεκτρολύτη/μετάλλου, η ενεργός τάση $V^*(t)$ του φιλμ μειώνεται. Στα αρχικά στάδια μετακίνησης των ιόντων και απουσία φαινομένων περιοχής φορτίου χώρου, η ενεργός τάση μπορεί να θεωρηθεί ίση με την εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση V , η οποία είναι σταθερή με το χρόνο. Έτσι στα αρχικά στάδια το ιοντικό ρεύμα μπορεί να θεωρηθεί ότι μειώνεται εξαιτίας της μείωσης των ευκίνητων ιόντων στον κύριο όγκο του φιλμ. Αν θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση των φορέων $n(t)$ στον κύριο όγκο του φιλμ είναι η αρχική συγκέντρωση n_0 μείον μια χρονικά μεταβαλλόμενη συγκέντρωση φορέων (ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέρος της εξίσωσης (3)) που είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση μεταβατικού ρεύματος, τότε έχουμε:

$$n(t) = n_0 - \frac{1}{qAd} \int_0^t I(t) dt \quad (3)$$

Ενώ η σχέση (2) μέσω της (3), θεωρώντας ότι η ενεργός τάση είναι σταθερή και ίση με $V=V^*(t)$, γίνεται:

$$I(t) = \frac{AVq\mu}{d} \cdot \left[n_0 - \frac{1}{qSd} \int_0^t I(t) dt \right] \quad (4)$$

ή παραγωγίζοντας την (4):

$$\frac{dI(t)}{I(t)} = -\frac{V\mu}{d^2} \cdot t \quad (5)$$

Ολοκληρώνοντας την σχέση (5) και λαμβάνοντας υπόψη την αρχική συνθήκη:

$$I(0) = \frac{AqVn_0\mu}{d}$$

έχουμε:

$$I(t) = \frac{An_0q\mu V}{d} \exp\left(-\frac{\mu V}{d^2} t\right) \quad (6)$$

Η σχέση (6) αποτελεί μια αναλυτική λύση του ιοντικού ρεύματος ή ρεύμα ITIC (Isothermal Transient Ionic Current) όπως είναι γνωστό στη βιβλιογραφία³⁻⁹. Η

βασική παραδοχή που γίνεται για να καταλήξουμε στην αναλυτική λύση (6) είναι ότι κατά την εφαρμογή της εξωτερικής τάσης τα ιόντα μετακινούνται προς τα ηλεκτρόδια ενώ τα φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου είναι αμελητέα. Άρα η σχέση αυτή βρίσκει εφαρμογή στα αρχικά στάδια πόλωσης του ηλεκτρολύτη κατά τα οποία δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα κάποιο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και η ενεργός τάση $V^*(t)$ του ηλεκτρολύτη είναι κατά προσέγγιση ίση με την εξωτερική τάση V . Η ιοντική αγωγιμότητα σ στα αρχικά στάδια πόλωσης του ηλεκτρολύτη δίνεται από τη σχέση (7).

$$\sigma = n_0 q \mu \quad (7)$$

Έτσι, εφαρμόζοντας μια εξωτερική τάση V στα άκρα της μετρούμενης διάταξης, ανιχνεύουμε ένα μεταβατικό ιοντικό ρεύμα $I(t)$. Από την προσαρμογή της σχέσης (6) στο μεταβατικό ιοντικό ρεύμα, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν παράμετροι του ηλεκτρολύτη όπως η ιοντική αγωγιμότητα σ , η ευκινησία μ των ιόντων και η συγκέντρωση των ευκίνητων ιόντων n_0 .

3.1.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία στον χώρο των χρόνων

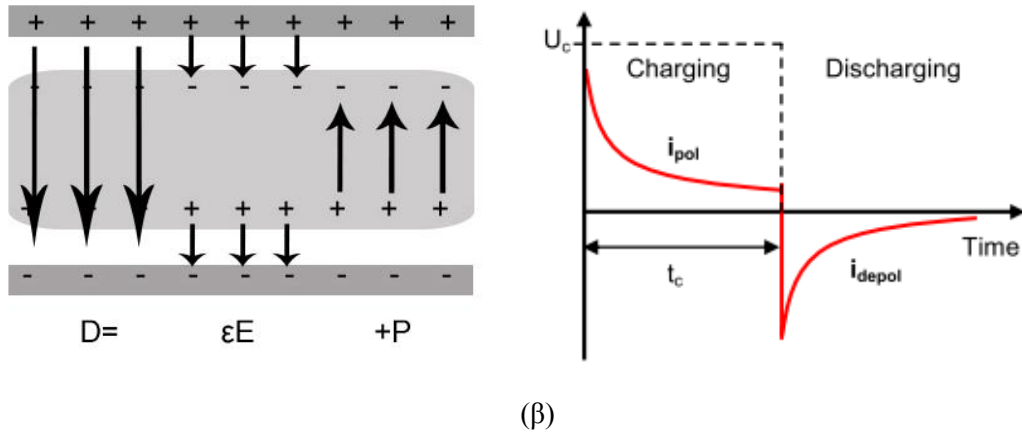
Έστω ένα διηλεκτρικό πάχους d το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δυο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Στα μεταλλικά ηλεκτρόδια εφαρμόζεται μια χρονικά μεταβαλλόμενη τάση $V(t)$. Το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια δίνεται από το άθροισμα της ακαριαίας απόκρισης του 'ελεύθερου' χώρου και της καθυστερημένης απόκρισης πόλωσης του διηλεκτρικού¹⁰. Με τον όρο πόλωση εννοούμε τη μετακίνηση οποιουδήποτε δέσμιου φορτίου ή δίπολου από την κατάσταση ισορροπίας του, κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

$$\vec{D}(t) = \epsilon \cdot \vec{E} + \vec{P}(t) \quad \text{ή} \quad D(t) = \epsilon \cdot E + P(t) \quad (8)$$

Όπου ϵ_0 η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, E το ηλεκτρικό πεδίο $E=V(t)/d$ και $D(t)$ η διηλεκτρική μετατόπιση. Η διηλεκτρική μετατόπιση $D(t)$ εκφράζει την ολική επιφανειακή πυκνότητα φορτίου η οποία εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια και είναι το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που ανιχνεύεται μέσω των μετρήσεων. Με $P(t)$ συμβολίζουμε την καθυστερημένη πόλωση του διηλεκτρικού υπό την επίδραση της εξωτερικής τάσης $V(t)$. Η πόλωση $P(t)$, όπως και η διηλεκτρική μετατόπιση έχει μονάδες επιφανειακού φορτίου. Το γινόμενο $\epsilon \cdot E$ εκφράζει την ακαριαία πόλωση του διηλεκτρικού υπό την επίδραση της εξωτερικής τάσης $V(t)$, ξανά σε μονάδες επιφανειακού φορτίου. Σχηματικά η εξίσωση (8) φαίνεται στο σχήμα 3.

Στην συνέχεια ορίζουμε μια συνάρτηση $f(t)$ που ονομάζεται συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης και όπως θα φανεί παρακάτω έχει μονάδες sec^{-1} . Η συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης εκφράζει τη μορφή της καθυστερημένης

απόκρισης του διηλεκτρικού μέσω μιας εξωτερικής διέγερσης, που στην περίπτωση μας είναι μια εξωτερική τάση DC όπως φαίνεται και στο σχήμα 3β.



Σχήμα 3. (α) Σχηματικό περιγραφής της σχέσης (8). Η διηλεκτρική μετατόπιση $D(t)$ εκφράζεται σαν το άθροισμα της καθυστερημένης πόλωσης του διηλεκτρικού $P(t)$ υπό την επίδραση της εξωτερικής τάσης συν την ακαριαία πόλωση του διηλεκτρικού $\varepsilon \cdot E$. **(β)** Σχηματικό της διαδικασίας μέτρησης του ρεύματος πόλωσης I_{pol} (για $V > 0$) και αποπόλωσης I_{dep} (για $V = 0$).

Έστω ότι η διέγερση είναι ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο με τη μορφή σκαλοπατιού.

$$\left. \begin{array}{l} E(t) = 0 \text{ για } t < 0 \\ E(t) = E_0 \text{ για } t > 0 \end{array} \right\} \text{ ή } E(t) = E_0 \cdot l(t) \quad (9)$$

Όπου $l(t)$ η συνάρτηση σκαλοπατιού.

$$\left. \begin{array}{l} l(t) = 0 \text{ για } t < 0 \\ l(t) = 1 \text{ για } t > 0 \end{array} \right\}$$

Η πόλωση του διηλεκτρικού $P(t)$ μπορεί να εκφραστεί σαν το ολοκλήρωμα (10):

$$P(t) = \varepsilon_0 (\varepsilon_{inf} - 1) E(t) + \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (10)$$

όπου ε_{inf} είναι η διηλεκτρική σταθερά σε υψηλές συχνότητες. Η ακαριαία πόλωση του διηλεκτρικού $\varepsilon_0 \cdot E$ ορίζεται όμοια με την (10), θεωρώντας σαν συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης τη $\delta(\tau)$:

$$\varepsilon_0 E(t) = \varepsilon_0 E_0 \int_0^{\infty} \delta(\tau) \cdot d\tau \quad (11)$$

Η πυκνότητα του ρεύματος πόλωσης $J_{pol}(t)$ προκύπτει από την παράγωγο της διηλεκτρικής μετατόπισης.

$$J_{pol}(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 \varepsilon_{inf} \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t} \quad (12)$$

ή

$$J_{pol}(t) = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_{inf} \delta(t) + f(t)] E(t) \quad (13)$$

Τελικά η πυκνότητα του ρεύματος πόλωσης $J_{pol}(t)$ γράφεται από τη σχέση (13), μέσω των σχέσεων (10) - (12) σαν:

$$J_{pol}(t) = \varepsilon_0 \cdot E_0 \{ \delta(t) + f(t) \} + \sigma_0 \cdot E_0 \quad (14)$$

ή το ρεύμα πόλωσης $I_{pol}(t)$ (βλέπε σχήμα 2β):

$$I_{pol}(t) = A \cdot J_{pol}(t) = A \cdot [\varepsilon_0 E_0 \cdot (\delta(t) + f(t)) + \sigma_0 \cdot E_0] \quad (15)$$

Με A το εμβαδό των ηλεκτροδίων της μετρούμενης διάταξης. Ο όρος $\sigma_0 \cdot E_0$ της παραπάνω εξίσωσης περιλαμβάνει οποιαδήποτε DC αγωγιμότητα του συστήματος, η οποία προκαλεί ένα σταθερό ρεύμα διαρροής. Εκτός από τη συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης $f(t)$ εμφανίζεται ένας επιπλέον όρος, αυτός της συνάρτησης $\delta(t)$. Η συνάρτηση $\delta(t)$ εκφράζει κάθε ακαριαία απόκριση του διηλεκτρικού υπό την επίδραση του εξωτερικού πεδίου καθώς $t \rightarrow 0$. Θεωρώντας ότι κάθε ρεύμα απευθείας αγωγιμότητας DC, σ_0 , είναι αμελητέο (όπως θα επιβεβαιωθεί και στο επόμενο κεφάλαιο σε ανάλογες μετρήσεις πυκνωτών) και ότι δεν υπάρχει στη χρονική κλίμακα της μέτρησης η ακαριαία απόκριση του διηλεκτρικού, η προηγούμενη σχέση απλοποιείται στην:

$$I_{pol}(t) = A \varepsilon_0 E_0 f(t) \quad (16\alpha)$$

Ενώ η απόκριση αποπόλωσης $I_{dep}(t)$:

$$I_{dep}(t) = -A \varepsilon_0 E_0 [f(t) - f(t + t_{pol})] \quad (16\beta)$$

Με το δεύτερο όρο της σχέσης (16β) να παριστάνει, όπως θα περιγραφεί και παρακάτω τα φαινόμενα μνήμης του διηλεκτρικού. Για αμελητέα φαινόμενα μνήμης του διηλεκτρικού, οι αποκρίσεις πόλωσης-αποπόλωσης είναι ίσες:

$$I_{pol}(t) = abs [I_{dep}(t)] \quad (16\gamma)$$

Η συνάρτηση της διηλεκτρικής απόκρισης μπορεί να γραφτεί από τη σχέση (16α) σαν:

$$f(t) = \frac{I(t)}{\varepsilon_0 E_0 A} \quad (17)$$

Η σύνθετη διηλεκτρική διαπερατότητα $\tilde{\chi}(\omega)$ στο χώρο των συχνοτήτων $\omega=2\cdot\pi\cdot f$ μπορεί να γραφτεί σαν:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (18)$$

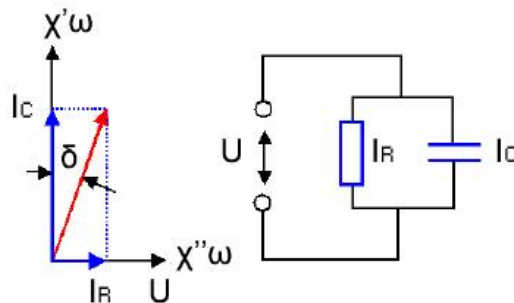
Έτσι, η σύνθετη διηλεκτρική διαπερατότητα στο χώρο των συχνοτήτων μπορεί να προκύψει από το μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης διηλεκτρικής απόκρισης $f(t)$ (η οποία εκφράζεται στο χώρο των χρόνων):

$$\tilde{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \cdot \exp(-i\omega t) \cdot dt \quad (19)$$

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η συνάρτηση της διηλεκτρικής απόκρισης έχει μονάδες sec^{-1} . Έτσι η διηλεκτρική διαπερατότητα, όπως προκύπτει μέσω του παραπάνω μετασχηματισμού, είναι μια αδιάστατη ποσότητα. Συνδυάζοντας τις σχέσεις (17) και (19) η σύνθετη διηλεκτρική διαπερατότητα στο χώρο των συχνοτήτων συναρτήσει του μετρούμενου μεταβατικού ρεύματος $I(t)$ μπορεί να εκφραστεί σαν:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0 E_0 A} \int_0^{\infty} I(t) \cdot \exp(-i\omega t) \cdot dt \quad (20)$$

Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\chi'(\omega)$ εκφράζει την απόκριση της πόλωσης που βρίσκεται $\pi/2$ εκτός φάσης σε σχέση με το σήμα διέγερσης, ενώ το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\chi''(\omega)$, γνωστό και σαν διηλεκτρική απώλεια (dielectric loss) βρίσκεται σε φάση με το σήμα διέγερσης (σχήμα 4). Είναι γνωστό πως το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας είναι μια αδιάστατη ποσότητα η οποία εκφράζει όλους τους μηχανισμούς αποθήκευσης ενέργειας μέσα στο διηλεκτρικό (στην περίπτωση της πόλωσης του διηλεκτρικού). Ομοίως, στην περίπτωση της αποπόλωσης εκφράζει όλους τους μηχανισμούς απελευθέρωσης ενέργειας από το διηλεκτρικό.



Σχήμα 4. (α) Διανυσματικό διάγραμμα των ρευμάτων I_R και I_C που διαρρέουν την αντίσταση R και τον πυκνωτή C καθώς εφαρμόζεται μια εναλλασσόμενη τάση U . Το ρεύμα I_R βρίσκεται σε φάση με το σήμα διέγερσης U , ενώ το ρεύμα I_C βρίσκεται $\pi/2$ εκτός φάσης σε σχέση με το σήμα διέγερσης.

Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας εκφράζει όλους τους μηχανισμούς οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τις απώλειες του διηλεκτρικού. Γενικά οι μηχανισμοί αυτοί απώλειας κατηγοριοποιούνται συνήθως στους εξής¹¹:

α. Η ηλεκτρονική πόλωση, η οποία αναφέρεται στην παραμόρφωση του κελύφους των ηλεκτρονίων ενός ατόμου ή μιας ένωσης. Έτσι, απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, ένα διηλεκτρικό που αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό νέφος γύρω από θετικά ιόντα είναι ουδέτερο. Με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, μετακινείται το ηλεκτρονικό νέφος και έτσι μεταβάλλεται το κέντρο βάρους του συνολικού φορτίου. Η διαδικασία αυτή είναι ταχύτατη και συμβαίνει σε χρόνους 10^{-15} sec. Για παράδειγμα, τέτοιου είδους μηχανισμοί μπορούν να ανιχνευτούν με φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας.

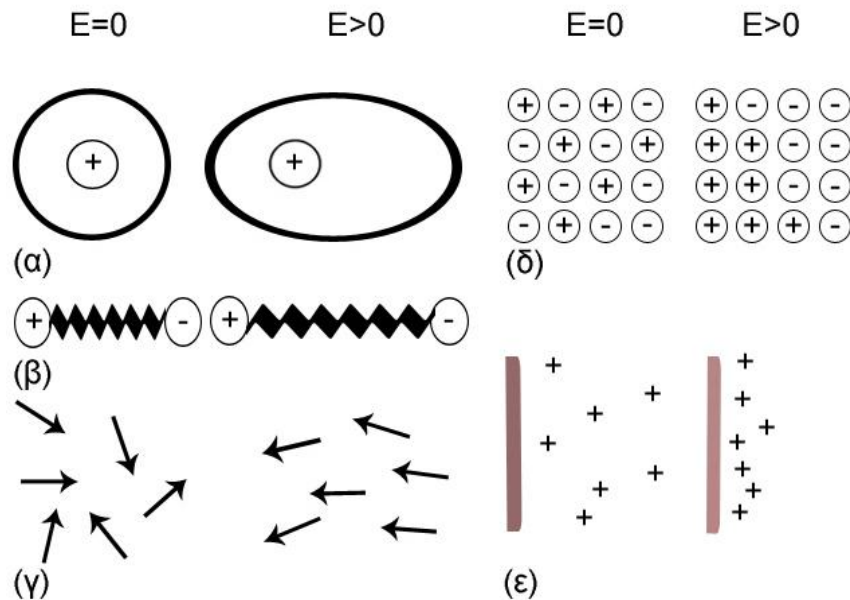
β. Η ατομική πόλωση, η οποία αναφέρεται σε μετακίνηση ατόμων ή μορίων. Η παρουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, παραμορφώνει, ή προκαλεί στροφή των δεσμών των ατόμων που ανήκουν σε μόρια ή μακρομόρια με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η διπολική ροπή του πλέγματος που βρίσκονται τα μόρια. Η διαδικασία αυτή είναι εξίσου ταχύτατη και συμβαίνει σε χρόνους 10^{-12} με 10^{-14} sec. Τέτοιου είδους μηχανισμοί μπορούν να ανιχνευτούν με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας ή φασματοσκοπία Raman.

γ. Η πόλωση προσανατολισμού, η οποία αναφέρεται σε προσανατολισμό πολικών μορίων ή δίπολων τα οποία έχουν κάποια μόνιμη διπολική ροπή. Για παράδειγμα, πολικά μόρια όπως τα μόρια του νερού τείνουν να ευθυγραμμίσουν τις διπολικές τους ροπές $\vec{\mu}$ με τη διεύθυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} , με αποτέλεσμα τη συνολική πόλωση των μορίων. Η χρονική απόκριση μιας τέτοιας διαδικασίας εξαρτάται από το μέσο στο οποίο βρίσκονται τα δίπολα και είναι αρκετά γρήγορη ($\sim 10^{-12}$ sec).

δ. Η πόλωση περιοχής φορτίου χώρου, η οποία αναφέρεται σε υλικά που περιέχουν ευκίνητα φορτία (ηλεκτρόνια ή ιόντα) και μπορούν να διαχωριστούν με την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Για παράδειγμα, σε αγωγούς με μεικτή αγωγιμότητα (ηλεκτρονική / ιοντική αγωγιμότητα), η παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τείνει να διαχωρίσει φορτία προκαλώντας 'περιοχές φορτίου χώρου' στις οποίες αναπτύσσονται εσωτερικά ηλεκτρικά πεδία. Η διαδικασία αυτή είναι σαφώς λιγότερο γρήγορη από τις προηγούμενες, με χρόνους απόκρισης από msec ως χρόνια. Τέτοιου είδους μηχανισμοί μπορούν να ανιχνευτούν μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων.

ε. Η διεπιφανειακή πόλωση, η οποία αναφέρεται στη συσσώρευση φορτίων στις διεπιφάνειες ενός διηλεκτρικού και των μεταλλικών ηλεκτροδίων. Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται σε περιπτώσεις όπου μια διεπιφάνεια χωρίζει υλικά με πολύ διαφορετικές ιδιότητες όσον αφορά τους ευκίνητους φορείς αγωγιμότητας. Η διαδικασία αυτή είναι παρόμοια με την πόλωση της περιοχής φορτίου χώρου, με χρόνους απόκρισης από msec ως χρόνια. Ομοίως με τον προηγούμενο μηχανισμό τέτοιου είδους μηχανισμοί μπορούν να ανιχνευτούν μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων.

Στα σχήματα 5α-ε, φαίνεται σχηματικά κάθε μηχανισμός πόλωσης. Έχοντας υπόψη τη χρονική κλίμακα των ηλεκτρικών μετρήσεων των μεταβατικών ρευμάτων στην παρούσα διατριβή (mHz-Hz), οι πρώτοι τρεις μηχανισμοί αποκρίνονται ακαριαία στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο δημιουργώντας έτσι ένα σταθερό σήμα υποβάθρου. Στην πραγματικότητα μέσω των μετρήσεων των μεταβατικών ρευμάτων ανιχνεύονται οι δυο τελευταίοι μηχανισμοί πόλωσης του διηλεκτρικού.



Σχήμα 5. Σχηματικό των διαφορετικών μηχανισμών πόλωσης σε διηλεκτρικά. (α) Ηλεκτρονική πόλωση, (β) ατομική πόλωση, (γ) πόλωση προσανατολισμού, (δ) πόλωση περιοχής φορτίου χώρου και (ε) διεπιφανειακή πόλωση.

Έτσι γνωρίζοντας ότι μελετώνται πολυμερικοί ηλεκτρολύτες μέσω αυτών των μετρήσεων ανιχνεύονται κυρίως μετακινήσεις ιόντων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας εκφράζει όλους τους μηχανισμούς μεταβολής της κατανομής φορτίου μέσα σε ένα διηλεκτρικό. Έτσι η AC ιοντική αγωγιμότητα $\sigma(\omega)$ προκύπτει από το φανταστικό μέρος της διαπερατότητας σαν:

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \chi''(\omega) \cdot \omega \quad (21)$$

Ο μετασχηματισμός (20) μπορεί να υλοποιηθεί πρακτικά μέσω του διακριτού μετασχηματισμού Fourier (22) των μεταβατικών ρευμάτων $I(t)$, με I_j στην j μέτρηση του ρεύματος, $\tilde{\chi}_n(\omega)$ τη σύνθετη διηλεκτρική διαπερατότητα σε κάθε συχνότητα N το πλήθος των μετρήσεων και Δt το βήμα της μέτρησης:

$$\tilde{\chi}_n(\omega) = \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 E_0 A} \sum_{j=0}^{N-1} I_j \cdot \exp\left(-i \cdot 2\pi \frac{n}{N} j\right) \quad (22)$$

Για τον ακριβή μετασχηματισμό Fourier πρέπει οι μετρήσεις του μεταβατικού ρεύματος $I(t)$ να γίνονται με όσο το δυνατό μικρότερο, σταθερό χρονικό βήμα Δt . Πρακτικά, η μετρητική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη (βλέπε και σχήμα 1(δ)) προσφέρει ελάχιστο χρονικό βήμα $\Delta t \sim 0.1$ sec.

Για τον υπολογισμό της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\tilde{\chi}(\omega)$, εκτός από τον απευθείας μετασχηματισμό Fourier του ρεύματος αποπόλωσης μέσω της εξίσωσης (20) είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και άλλες μέθοδοι. Εναλλακτικά εκτός από το διακριτό μετασχηματισμό Fourier του ρεύματος, μπορεί κανείς να προσεγγίσει τη χαρακτηριστική $I(t)$ πόλωσης ή αποπόλωσης με μια συνάρτηση αθροίσματος πολλών εκθετικών συναρτήσεων (εξίσωση (23)) και στη συνέχεια να προχωρήσει στο μετασχηματισμό της προσέγγισης του ρεύματος.

$$I(t) = \sum_i a_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (23)$$

Ο αναλυτικός μετασχηματισμός Fourier της (23) δίνεται από τη σχέση:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_0 E_0 A} \sum_i a_i / (1/\tau_i + i\omega) \quad (24)$$

Επίσης, το ρεύμα αποπόλωσης (ή η διηλεκτρική απόκριση $f(t)$) είναι δυνατόν να προσεγγιστεί με μια συνάρτηση της μορφής¹²:

$$f(t) = A \left\{ \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-m} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-n} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \right\} \quad (25)$$

Όπου A , τ , m και n είναι παράμετροι οι οποίες προσδιορίζονται από την προσέγγιση της διηλεκτρικής απόκρισης $f(t)$ στην παραπάνω συνάρτηση. Αποδεικνύεται ότι ο αναλυτικός μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης (25) δίνεται από την σχέση (26)¹³:

$$\tilde{\chi}(\omega) = A \left[\frac{\tau^m \cdot \Gamma(1-m)}{\left(\frac{1}{\tau} + i \cdot \omega\right)^{1-m}} - \frac{\tau^n \cdot \Gamma(1-n)}{\left(\frac{1}{\tau} + i \cdot \omega\right)^{1-n}} + \frac{\tau^n \cdot \Gamma(1-n)}{(i \cdot \omega)^{1-n}} \right] \quad (26)$$

Στην περίπτωση κατά την οποία το ρεύμα πόλωσης ή αποπόλωσης (ή η διηλεκτρική συνάρτηση) διέπεται από εκθετικούς νόμους (power laws), τότε μπορεί να προσεγγιστεί από την εξίσωση (27):

$$f(t) = A_1 \cdot t^{-n} + A_2 \cdot t^{-m} \quad (27)$$

Όπου A_1 , A_2 , n και m είναι παράμετροι οι οποίες υπολογίζονται από την προσέγγιση της $f(t)$ στην παραπάνω συνάρτηση. Ο αναλυτικός μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης (27) δίνεται από την εξίσωση (28).

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{A_1 \cdot \Gamma(1-n)}{(i \cdot \omega)^{1-n}} + \frac{A_2 \cdot \Gamma(1-m)}{(i \cdot \omega)^{1-m}} \quad (28)$$

Οι σχέσεις (25) και (28) αποτελούν δυο εναλλακτικές μέθοδοι προσδιορισμού της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\tilde{\chi}(\omega)$ και των παράγωγων μεγεθών της. Ωστόσο όμως μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνον σε συγκεκριμένες περιπτώσεις στις οποίες η διηλεκτρική απόκριση $f(t)$ μπορεί να προσεγγιστεί από τις συναρτήσεις (25) ή (28). Ο διακριτός μετασχηματισμός Fourier (22), καθώς επίσης και η προσέγγιση της απόκρισης σαν άθροισμα διαδικασιών Debye (σχέσεις (23)-(24)) είναι οι πιο ευέλικτες μέθοδοι και χρησιμοποιήθηκαν κατά κόρον στη διατριβή.

Ακολουθώντας τις σχέσεις (10)-(15) της παρούσας παραγράφου, μπορεί να περιγραφεί με παρόμοιο τρόπο και το ρεύμα αποπόλωσης $I_{dep}(t)$ (βλέπε και σχήμα 3β), μόνο που στην περίπτωση του ρεύματος $I_{dep}(t)$ θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και ο πεπερασμένος χρόνος πόλωσης t_{pol} . Η διηλεκτρική συνάρτηση τότε παίρνει τη μορφή¹⁴⁻¹⁵:

$$g(t) = f(t) - f(t + t_{pol})$$

Έτσι, κατά την αποπόλωση του διηλεκτρικού, η σχέση (34) μετασχηματίζεται στην¹⁴:

$$I(t) = A \cdot \left[\varepsilon_0 E_0 \cdot (\delta(t) + f(t) - f(t + t_{pol})) + \sigma_0 E_0 \right] \quad (29)$$

Με $f(t + t_{pol})$ να παριστάνει έναν όρο της εναπομένουσας πόλωσης του διηλεκτρικού πριν από την αποπόλωση του. Για μεγάλους χρόνους πόλωσης t_{pol} ($t_{pol} \gg t - t_{pol}$), εκπληρώνεται η συνθήκη πλήρους πόλωσης του διηλεκτρικού, τότε $f(t) \gg f(t + t_{pol})$ και η (29) καταλήγει στην (15). Τα φαινόμενα αυτά συναντώνται στη βιβλιογραφία ως φαινόμενα 'μνήμης' του διηλεκτρικού (ή dielectric memory effects¹⁴). Όταν είναι

εμφανή τα φαινόμενα μνήμης, η απόκριση αποπόλωσης του διηλεκτρικού περιλαμβάνει τον όρο $f(t+t_{pol})$ της περασμένης κατάστασης πόλωσης του.

3.1.4 Διηλεκτρική φασματοσκοπία στον χώρο των συχνοτήτων

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μεγάλου εύρους συχνοτήτων (Broadband Dielectric Spectroscopy). Οι μετρήσεις αυτές είναι μετρήσεις εμπέδησης εισόδου Y (Admittance measurements), και η μετρητική γέφυρα κατά τη διάρκεια της μέτρησης υποθέτει έναν πυκνωτή C συνδεδεμένο παράλληλα με μια αντίσταση R . Οπότε η σύνθετη εμπέδηση εισόδου $\tilde{Y}(\omega)$ (admittance) μιας τέτοιας μέτρησης μπορεί να γραφτεί σαν¹⁰:

$$\tilde{Y}(\omega) = G(\omega) + i \cdot \omega \cdot C(\omega) \quad (30)$$

Χρησιμοποιώντας το διανυσματικό φορμαλισμό, το σύνθετο ρεύμα που προκύπτει εφαρμόζοντας μια εναλλασσόμενη τάση $\tilde{V}(\omega)$ στα άκρα της μετρούμενης διάταξης μπορεί να γραφτεί σαν:

$$\tilde{I}(\omega) = \tilde{Y}(\omega) \cdot \tilde{V}(\omega) = \{G(\omega) + i \cdot \omega \cdot C(\omega)\} \cdot \tilde{V}(\omega) \quad (31)$$

ή

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{i \cdot \omega \varepsilon_0 A}{d} \tilde{\varepsilon}(\omega) \cdot \tilde{V}(\omega) \quad (32)$$

Με $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ τη σύνθετη διηλεκτρική σταθερά:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (33)$$

Όπου ε_0 η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, A το εμβαδό των ηλεκτροδίων της μετρούμενης διάταξης, ω η κυκλική συχνότητα, d το πάχος του μετρούμενου φιλμ, $\varepsilon'(\omega)$ το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς και $\varepsilon''(\omega)$ το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς. $G(\omega)$ είναι η αγωγιμότητα της μετρούμενης διάταξης συναρτήσει της κυκλικής συχνότητας και $C(\omega)$ η χωρητικότητά της.

Η απόκριση του διηλεκτρικού στο χώρο των συχνοτήτων δίνεται από το μετασχηματισμό Fourier της εξίσωσης (12) σαν¹⁶:

$$\tilde{J}(\omega) = \sigma_0 \tilde{E}(\omega) + i\omega\varepsilon_0 \left[\varepsilon_{\text{inf}} + \int_0^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt \right] \tilde{E}(\omega) \quad (34)$$

όπου $\tilde{J}(\omega)$ είναι η σύνθετη πυκνότητα ρεύματος. Η εξίσωση (34) μπορεί να εκφραστεί σαν ρεύμα $\tilde{I}(\omega)$:

$$\tilde{I}(\omega) = i\omega C_0 \left[\varepsilon_{\text{inf}} + \chi'(\omega) - i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} + \chi''(\omega) \right) \right] \tilde{V}(\omega) \quad (35)$$

Με $C_0 = \varepsilon_0(A/d)$ η χωρητικότητα του κενού. Λαμβάνοντας υπόψη τις (32) και (35) τα μεγέθη $\tilde{\varepsilon}$ και $\tilde{\chi}$ συνδέονται με τις σχέσεις:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\text{inf}} + \chi'(\omega) \quad (36\alpha)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} + \chi''(\omega) \quad (36\beta)$$

Οι υπόλοιπες διηλεκτρικές συναρτήσεις και μεγέθη, δίνονται από την εξίσωση:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{Z}(\omega) &= \frac{1}{\tilde{Y}(\omega)} \\ \tilde{\sigma}(\omega) &= i \cdot \omega \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) \\ \tilde{M}(\omega) &= \frac{1}{\tilde{\varepsilon}(\omega)} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Με $\tilde{Z}(\omega)$ τη σύνθετη αντίσταση, $\tilde{\sigma}(\omega)$ την αγωγιμότητα, $\tilde{M}(\omega)$ το Modulus.

Ανάλυση μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μέσω των ισοδύναμων κυκλωμάτων

Η μελέτη των διαφόρων μηχανισμών απώλειας και αποθήκευσης ενέργειας εντός ενός διηλεκτρικού γίνεται συνήθως με την προσαρμογή της εμπέδησης ισοδύναμων κυκλωμάτων σε μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Σε γενικές γραμμές οι αντιστάσεις σχετίζονται με μή αντιστρεπτούς μηχανισμούς όπως μεταφορά φορτίου, ενώ οι πυκνωτές σχετίζονται με μηχανισμούς αποθήκευσης ενέργειας. Οι σχέσεις της εμπέδησης των βασικότερων στοιχείων που χρησιμοποιούνται σε τέτοιου είδους προσαρμογές, παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Εκτός από τα πρώτα τρία βασικά στοιχεία του πίνακα 1 τα οποία είναι και τετριμμένα, το στοιχείο CPE παίρνει τη μορφή αντίστασης όταν $\alpha=0$ και τη μορφή πυκνωτή όταν $\alpha=1$. Το CPE χρησιμοποιείται κατά κόρον σε περιπτώσεις:

- μελέτης αγνώστου μηχανισμού, όπου ακόμα και η συμπεριφορά (αντίστασης ή χωρητική) δεν είναι γνωστή.

- περιγραφής μηχανισμού ο οποίος χαρακτηρίζεται από κατανομή του χαρακτηριστικού του μεγέθους, όπως για παράδειγμα μια χωρητικότητα με κατανομή.

Στοιχείο κυκλώματος	Impedance (Ω)	Angle ($^\circ$)
Αντίσταση (R)	$Z_R=R$	0
Πυκνωτής (C)	$Z_C=1/j\omega C$	90
Πηνίο (L)	$Z_L=j\omega L$	-90
Constant Phase Element (CPE)	$Z_{CPE}=1/[Q(j\omega)^a]$	-90a (0<a<1)

Πίνακας 1. Εκφράσεις εμπέδησης και της γωνίας φάσης των βασικότερων κυκλωματικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή της εμπέδησης ισοδύναμων κυκλωμάτων.

3.1.5 Απλοϊκά μοντέλα μελέτης ιοντικών φαινομένων μεταφοράς

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται ορισμένα απλοϊκά μοντέλα μελέτης και ανάλυσης τόσο των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς όσο και των διεπιφανειακών φαινομένων ενός ηλεκτρολύτη. Τα δυο πρώτα μοντέλα (RC και R_1R_2C) στηρίζονται στη μαθηματική περιγραφή της φόρτισης κυκλωμάτων με διακριτά στοιχεία R και C . Κάθε στοιχείο περιγράφει με απλοϊκό τρόπο ένα μηχανισμό ιοντικής μεταφοράς, αποθήκευσης ενέργειας ή μπορεί και να αποτελεί μια έκφραση των διεπιφανειακών φαινομένων ενός ηλεκτρολύτη. Τα μοντέλα αυτά στηρίζονται στην προσαρμογή των μετρήσεων $I(t)$. Το τρίτο μοντέλο στηρίζεται στην ανάλυση των μετρήσεων $I-V$, θεωρώντας την πόλωση του ηλεκτρολύτη σαν ένα ελατήριο μιας ενεργούς σταθεράς επαναφοράς.

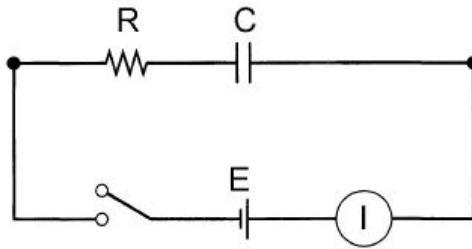
Μοντέλο RC

Έστω το κύκλωμα RC σε σειρά του σχήματος 6. Τη χρονική στιγμή $t=0$ sec κλείνει ο διακόπτης και ο πυκνωτής C φορτίζεται μέσω της αντίστασης R . Κάθε χρονική στιγμή η τάση της πηγής V είναι ίση με το άθροισμα της τάσης της αντίστασης V_R συν την τάση του πυκνωτή V_C .

$$V = V_R + V_C = I \cdot R + \frac{Q}{C} \quad (38)$$

το ρεύμα I μπορεί να γραφεί σαν την πρώτη παράγωγο του φορτίου Q , σαν $I = \frac{dQ}{dt}$, έτσι η παραπάνω σχέση γράφεται σαν:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{RC} + \frac{V}{R} \quad (39)$$



Σχήμα 6. Ηλεκτρικό κύκλωμα RC σε σειρά.

Αν υποθέσουμε ότι ο πυκνωτής τη χρονική στιγμή $t=0$ sec είναι αρχικά αφόρτιστος, δηλαδή $Q=0$ τότε το φορτίο $Q(t)$ του πυκνωτή είναι:

$$\frac{dQ}{Q - CV} = -\frac{dt}{RC} \Rightarrow \int_0^Q \frac{dQ}{Q - CV} = -\int_0^t \frac{dt}{RC} \quad (40)$$

Τελικά ολοκληρώνοντας τη σχέση (40):

$$Q(t) = CV \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (41)$$

Ενώ το μεταβατικό ρεύμα φόρτισης του πυκνωτή $I(t)$ είναι:

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{V}{R} \cdot e^{-\frac{t}{RC}} \quad (42)$$

Ένα τέτοιο απλοποιημένο μοντέλο της εξίσωσης (42) θα μπορούσε να περιγράψει την πόλωση ενός ηλεκτρολύτη που βρίσκεται ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια υπό την επίδραση μιας εξωτερικής τάσης V . Έτσι, αν η γεωμετρική χωρητικότητα του πυκνωτή θεωρηθεί αμελητέα, τότε η C εκφράζει τη διεπιφανειακή χωρητικότητα C_{dl} που δημιουργείται λόγω της συσσώρευσης ιόντων στη διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη/μετάλλου. Η αντίσταση R εκφράζει τη δυσκολία που συναντούν τα ιόντα κατά τη μετακίνησή τους προς τα ηλεκτρόδια υπό την επίδραση της εξωτερικής τάσης V . Μικρότερες τιμές της αντίστασης R εκφράζουν μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

Έτσι, εφαρμόζοντας μια εξωτερική τάση V στα άκρα της μετρούμενης διάταξης, ανιχνεύουμε ένα μεταβατικό ιοντικό ρεύμα $I(t)$. Από την προσαρμογή της

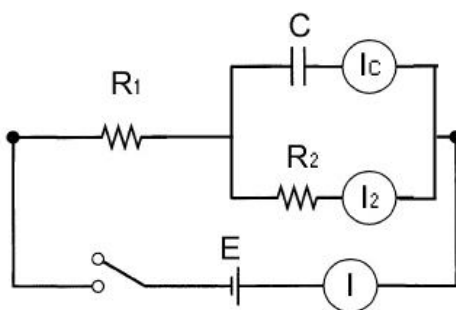
σχέσης (12) στο μεταβατικό ιοντικό ρεύμα, είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι παράμετροι R και C .

Μοντέλο R_1R_2C

Έστω το παρακάτω κύκλωμα του σχήματος 7 με I , I_2 και I_c τα ρεύματα που διαρρέουν τις αντιστάσεις R_1 , R_2 και τον πυκνωτή C .

$$I(t) = I_c(t) + I_1(t) \quad (43)$$

$$V = IR_1 + I_2R_2 \quad (44)$$



Σχήμα 7. Ηλεκτρικό κύκλωμα R_1R_2C .

Όμως

$$I_c = C \frac{dV_c}{dt} \Rightarrow V_c = \frac{1}{C} \int_0^t I_c(t) dt \quad (45)$$

$$I_2R_2 = V_c \Rightarrow I_2R_2 = \frac{1}{C} \int_0^t I_c(t) dt \quad (46)$$

Ενώ ο μετασχηματισμός Laplace της σχέσης (46)

$$I_2(s) = \frac{1}{CR_2} \cdot \frac{I_c(s)}{s} \quad (47)$$

Από τις σχέσεις (43) και (44).

$$I(s) = I_c + \frac{1}{CR_2} \cdot \frac{I_c(s)}{s} \Rightarrow I(s) = \frac{1 + CR_2s}{CR_2s} \quad (48)$$

Παίρνοντας το μετασχηματισμό Laplace της σχέσης (44) και αντικαθιστώντας τη (47) στη μετασχηματισμένη σχέση (44) έχουμε:

$$\frac{V}{s} = IR_1 + I_2 R_2 \Rightarrow \frac{V}{s} = IR_1 + \frac{1}{CR_2} \cdot \frac{I_c(s)}{s} R_2 \quad (49)$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση (48) στη σχέση (49):

$$\frac{V}{s} = \frac{1 + CR_2 s}{CR_2 s} R_1 + \frac{I_c(s)}{Cs} \quad (50)$$

ή

$$V = \frac{I_c}{R_2 C} [(R_1 + R_2) + R_1 R_2 C s] \quad (51)$$

Τελικά:

$$I_c = \frac{R_2 C}{(R_1 + R_2) + R_1 R_2 C s} V = \frac{1}{R_1} \frac{1}{\frac{R_1 R_2}{R_1 R_2 C} + s} V \quad (52)$$

Και παίρνοντας τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace της σχέσης (52):

$$I_c(t) = \frac{V}{R_1} \exp\left(-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t\right) \quad (53)$$

Παίρνοντας τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace της (47) και αντικαθιστώντας την (43) στην σχέση (47) έχουμε:

$$I_2(t) = \frac{1}{R_2 C} \int_0^t I_c(t) dt = \frac{1}{R_2 C} \frac{V}{R_1} \left[\int_0^t \exp\left(-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t\right) dt \right] \quad (54)$$

ή

$$I_2(t) = \frac{V}{R_1 + R_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t\right) \right] \quad (55)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (53) και (55) στην (43) τελικά προκύπτει ότι το συνολικό μεταβατικό ρεύμα $I(t)$ δίνεται από τη σχέση (56):

$$I(t) = \frac{V}{R_1 + R_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t\right) \right] + \frac{V}{R_1} \exp\left(-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t\right) \quad (56)$$

Ένα τέτοιο μοντέλο, σαφώς πιο σύνθετο από το σειριακό μοντέλο RC , θα μπορούσε να περιγράψει την πόλωση ενός ηλεκτρολύτη που βρίσκεται ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια υπό την επίδραση μιας εξωτερικής τάσης V . Έτσι, όμοια με το

μοντέλο RC , αν η γεωμετρική χωρητικότητα του πυκνωτή θεωρηθεί αμελητέα, τότε η χωρητικότητα C εκφράζει την διεπιφανειακή χωρητικότητα C_{dl} που δημιουργείται λόγω της συσσώρευσης ιόντων στη διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη/μετάλλου. Η αντίσταση R_1 είναι η αντίσταση του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη (bulk resistance) και εκφράζει τη δυσκολία που συναντούν τα ιόντα μέχρι να φτάσουν στα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Μικρότερες τιμές της αντίστασης R_1 εκφράζουν μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Η R_2 είναι η διεπιφανειακή αντίσταση (interfacial resistance) και εκφράζει τους μηχανισμούς αγωγιμότητας μεταξύ των ηλεκτροδίων και των ιόντων. Για παράδειγμα, αν τα ηλεκτρόδια δεν αποτελούν φραγμό ιόντων (non-ion blocking electrodes) τότε η αντίσταση αυτή εκφράζει τη διάχυση των ιόντων μέσα στα ηλεκτρόδια. Επίσης, αν τα ιόντα επικοινωνούν με τα ηλεκτρόδια μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, τότε η αντίσταση αυτή εκφράζει τη μετακίνηση ηλεκτρονίων από ή προς τα ηλεκτρόδια. Γενικά, στην παρούσα διατριβή τα ηλεκτρόδια δρουν σαν φραγμοί των ιόντων, ενώ δεν αναμένονται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (ion blocking electrodes). Έτσι, η αντίσταση R_2 αναμένεται να έχει υψηλότερη τιμή από την R_1 . Εφαρμόζοντας μια εξωτερική τάση V στα άκρα της μετρούμενης διάταξης, ανιχνεύουμε ένα μεταβατικό ιοντικό ρεύμα $I(t)$. Από την προσαρμογή της σχέσης (56) στο μεταβατικό ιοντικό ρεύμα, είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι παράμετροι R_1 , R_2 και C .

Τα παραπάνω μοντέλα RC και R_1R_2C , μπορούν να δώσουν μια εικόνα όσον αφορά την ποιοτική κατανόηση των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς και των φαινομένων κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη. Όπως όμως θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα στο πειραματικό μέρος της διατριβής (κεφάλαια 4 και 5), η περιγραφή τέτοιων φαινομένων απαιτεί περιπλοκότερα κυκλωματικά στοιχεία (π.χ. μη γραμμικό στοιχείο CPE, βλέπε πίνακα 1). Επίσης, οι αποκρίσεις του ρεύματος περιγράφονται πληρέστερα μέσω αθροίσματος εκθετικών όρων (διαδικασιών Debye) ή ακόμα και μέσω διαφόρων λογαριθμικών νόμων (βλέπε και παράγραφο 3.1.3).

Ανάλυση Χαρακτηριστικών $I-V$

Εδώ παρουσιάζεται η ανάλυση των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης $I-V$, καθώς επίσης και τα μεγέθη που προκύπτουν από την ανάλυση των χαρακτηριστικών αυτών. Οι μετρήσεις $I-V$ δεν έγιναν χρησιμοποιώντας μια κλιμακωτά αυξανόμενη τάση, αλλά εφαρμόζοντας στο ένα ηλεκτρόδιο της διάταξης μια γραμμικά αυξανόμενη τάση και ανιχνεύοντας ταυτόχρονα το ρεύμα μέσω του άλλου ηλεκτροδίου. Συνολικά για τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί γραμμικής αύξησης των τάσεων όπως φαίνεται και στο σχήμα 8 (1, 0.1 και 0.01 V/sec) για τάσεις από 0 ως 6 V. Εκτός των άλλων, η ανάλυση από τις χαρακτηριστικές $I-V$, αποσκοπεί στον υπολογισμό του κινούμενου φορτίου συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται διαγράμματα ευκίνητου φορτίου / τάσης ($Q-V$).

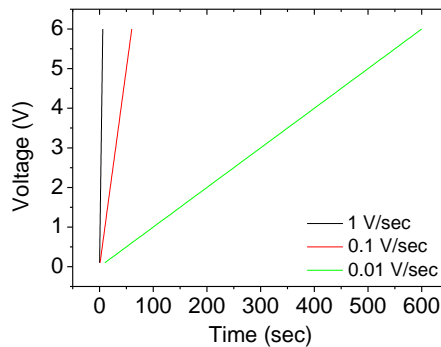
$$V = V(t) \quad (57)$$

Η διαδικασία έχει ως εξής: Αρχικά εφαρμόζεται στο δείγμα μια γραμμικά αυξανόμενη τάση (γνωρίζοντας τον ακριβή ρυθμό αύξησης της τάσης), όπως φαίνεται στο σχήμα 8. Έτσι γνωρίζουμε τον ακριβή χρόνο κατά τον οποίο εφαρμόζεται μια τάση. Ενώ από την ίδια τη μέτρηση, γνωρίζουμε το μετρούμενο ρεύμα συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης.

$$I = I[V(t)] \quad (58)$$

Αν το ρεύμα διαρροής (ηλεκτρονική αγωγιμότητα) της μετρούμενης διάταξης είναι περιορισμένο, μπορούμε να θεωρήσουμε, κατά προσέγγιση τουλάχιστον, ότι το μετρούμενο ρεύμα στο μεγαλύτερο μέρος του οφείλεται σε φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτρολύτη και όχι στην ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Ως συνέπεια αυτού μπορούμε να υπολογίσουμε το ευκίνητο φορτίο το οποίο προκύπτει σαν το παρακάτω ολοκλήρωμα:

$$q(V) = \int I[V(t)]dt \quad (59)$$



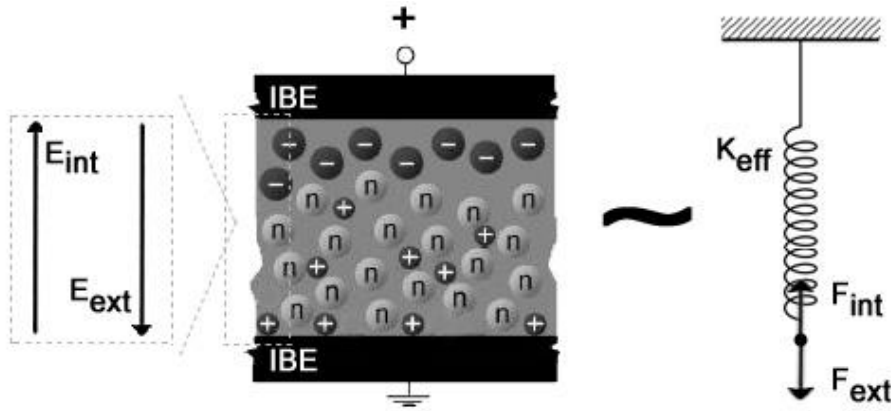
Σχήμα 8. Διαφορετικοί ρυθμοί κλιμάκωσης των τάσεων όπως φαίνεται και στο σχήμα (1, 0.1 και 0.01 V/sec) για τάσεις από 0 έως 6 V όπως χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις $I-V$.

Μπορούμε επίσης να θεωρήσουμε ένα μοντέλο όσον αφορά τα φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτρολύτη. Κατά το διαχωρισμό των ανιόντων / κατιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη αναπτύσσεται ένα εσωτερικό πεδίο το οποίο τείνει να επανενώσει το μακροσκοπικό αυτό δίπολο. Το εσωτερικό αυτό πεδίο αντιστοιχεί σε μια δύναμη επαναφοράς F_{int} :

$$F_{int} = K_{eff} (V) \cdot d \quad (60)$$

Όπου d είναι η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ ανιόντων / κατιόντων (κατά προσέγγιση, θεωρούμε ότι είναι ίση με το πάχος του φιλμ) και K_{eff} η ενεργός σταθερά επαναφοράς του σχηματιζόμενου διπόλου (όσο μεγαλύτερη είναι τόσο δυσκολότερος ο διαχωρισμός ανιόντων / κατιόντων, αλλά ταυτόχρονα είναι ευκολότερη η επανένωση τους ως προς ένα ηλεκτρικά ουδέτερο σύστημα χωρίς κάποια κατανομή

φορτίου στο εσωτερικό του). Η εξωτερική δύναμη F_{ext} προκύπτει από την εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση E_{ext} σαν:



Σχήμα 9. Σχηματικό πόλωσης του ηλεκτρολύτη ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, αν θεωρηθεί σαν ένα μακροσκοπικό δίπολο που δημιουργείται με την επίδραση μιας ‘εξωτερικής δύναμης’ F_{ext} (οποία αντιστοιχεί το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E_{ext}) που εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων (τα ηλεκτρόδια χαρακτηρίζονται σαν φραγμοί ιόντων ή IBE όπως φαίνεται στο σχήμα). Στη δημιουργία του διπόλου αντιστέκεται η εσωτερική δύναμη επαναφοράς F_{int} που αντιστοιχεί στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο του ηλεκτρολύτη, E_{int} .

$$F_{ext} = q(V) \cdot E_{ext} \quad (61)$$

Αν θεωρήσουμε έναν αρκετά αργό ρυθμό γραμμικής (με το χρόνο) αύξησης της τάσης, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η μέτρηση γίνεται σε ισορροπία. Δηλαδή κάθε χρονική στιγμή ισχύει:

$$F_{ext} = F_{int} \Rightarrow K_{eff}(V) = \frac{[q(V) \cdot E_{ext}]}{d} \quad (62)$$

Αν θεωρήσουμε ότι ο ηλεκτρολύτης κατά την πόλωσή του, είναι ένα μακροσκοπικό δίπολο το οποίο διαχωρίζεται σε απόσταση όση και το πάχος d του φιλμ τότε η διπολική ροπή μ μπορεί να γραφτεί σαν:

$$\mu(V) = q(V) \cdot d \quad (63)$$

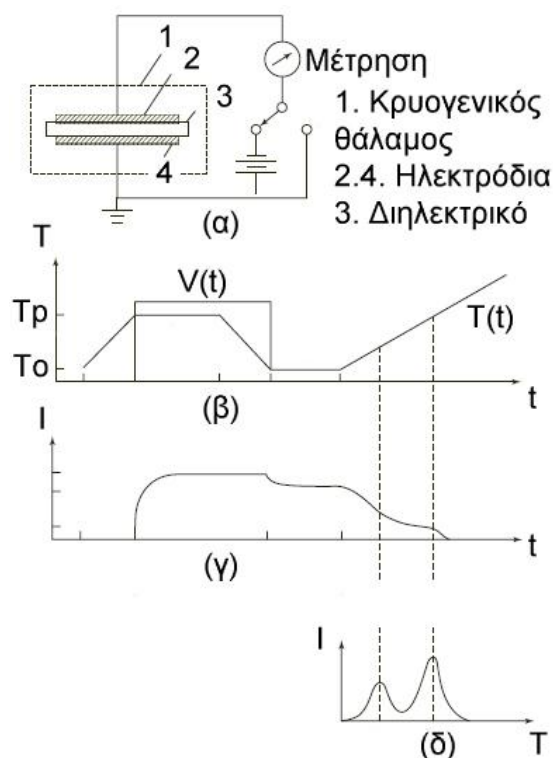
Ενώ η αποθηκευμένη ενέργεια E του ηλεκτρολύτη κατά την πόλωσή του:

$$E(V) = \frac{1}{2} Q(V) \cdot V \quad (64)$$

Σχηματικά το μοντέλο που περιγράφηκε παραπάνω φαίνεται στο σχήμα 9. Έτσι πολώνοντας τον ηλεκτρολύτη με ένα εξωτερικό πεδίο που αντιστοιχεί σε μια δύναμη F_{ext} , δημιουργείται ταυτόχρονα και ένα αντίθετο εσωτερικό πεδίο που αντιστοιχεί σε μια δύναμη F_{int} .

3.1.6 Μέθοδος θερμικά διεγυρόμενων ιοντικών ρευμάτων (Thermally stimulated Ionic Currents ή TSIC)

Η μέθοδος TSDC είναι μια πανίσχυρη μέθοδος για τη μελέτη των μηχανισμών αποθήκευσης / απελευθέρωσης φορτίων μέσα σε διηλεκτρικά¹⁷. Σε πολλά υλικά όπως για παράδειγμα σε πολυμερή υπάρχουν πολλών ειδών δίπολα (όπως για παράδειγμα σε πλευρικές ομάδες των πολυμερικών αλυσίδων) τα οποία πολώνονται με την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανίχνευση και μελέτη των μηχανισμών πόλωσης μέσα σε πολυμερή (για παράδειγμα μελέτη μηχανισμών α , β & γ χαλαρώσεων (α -relaxation, β -relaxation, γ -relaxation)). Συχνά: (α) ο μηχανισμός α -relaxation σχετίζεται με την ταυτόχρονη πόλωση της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς και των πλευρικών του ομάδων, (β) ο μηχανισμός β -relaxation αναφέρεται στην πόλωση των ίδιων των πλευρικών ομάδων των πολυμερών ενώ (γ) ο μηχανισμός γ -relaxation αναφέρεται στην πόλωση διπόλων τα οποία βρίσκονται στις πλευρικές ομάδες πολυμερών¹⁷.



Σχήμα 10. (α) Πειραματική διάταξη ανίχνευσης των θερμικά διεγυρόμενων ιοντικών ρευμάτων. (β) Διαδικασία πόλωσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, μείωση της θερμοκρασίας με ταυτόχρονη εφαρμογή της τάσης, αφαίρεση της εξωτερικής τάσης (σε θερμοκρασία χαμηλότερη της T_0) και σταδιακή αποπόλωσή του με την γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας. (γ) Ανίχνευση του ρεύματος $I(t)$ συναρτήσει του χρόνου t . (δ) Συσχέτιση του ρεύματος I συναρτήσει της θερμοκρασίας T .

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής. Πολώνεται ο ηλεκτρολύτης σε μια θερμοκρασία που είναι παρατηρήσιμα τα ιοντικά φαινόμενα μέσω μιας

εξωτερικής τάσης. Στη συνέχεια μειώνεται η θερμοκρασία ενώ εξακολουθεί να παραμένει πολωμένος ο ηλεκτρολύτης μέσω της εξωτερικής τάσης. Όταν η θερμοκρασία φτάσει σε μια τιμή κατά την οποία τα φαινόμενα πόλωσης / αποπόλωσης παγώνουν, τότε αφαιρείται η εξωτερική τάση. Ακόμη και μετά την αφαίρεση της εξωτερικής τάσης σε χαμηλή θερμοκρασία, ο ηλεκτρολύτης παραμένει πολωμένος και η πόλωση του αυτή δεν απελευθερώνεται εφόσον δεν αυξηθεί η θερμοκρασία, οπότε δεν ανιχνεύεται κάποιο ρεύμα αποπόλωσης μέσω των ηλεκτροδίων. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, όταν αυτή ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή T_0 στην οποία 'ξεπαγώνει' η κατάσταση πόλωσης, τότε ξεκινά η διαδικασία αποπόλωσης (σχήμα 10β). Η αποπόλωση αυτή ανιχνεύεται σαν ένα ρεύμα μέσω των εξωτερικών ηλεκτροδίων της διάταξης καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία T (σχήμα 10γ).

Όπως είναι προφανές, το ρεύμα αυτό δημιουργείται λόγω του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου του πολωμένου ηλεκτρολύτη, και είναι θερμικά διεγερόμενο. Με τον τρόπο αυτόν καταγράφεται το θερμικά διεγερόμενο ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας T (σχήμα 10δ). Συνήθως εφαρμόζεται μια γραμμικά αυξανόμενη θερμοκρασία β (πχ $\beta = dV/dt = 0.6-12 \text{ K/min}^{18}$). Ο ρυθμός αυτός της αύξησης είναι αρκετά αργός έτσι ώστε να αποφεύγονται οι βαθμίδες θερμοκρασίας στον ηλεκτρολύτη, εξασφαλίζοντας έτσι ομογενή θερμοκρασία σε όλη την έκταση της διάταξης. Ένα σχηματικό της πειραματικής διάταξης ανίχνευσης των θερμικά διεγερόμενων ιοντικών ρευμάτων παρουσιάζεται στο σχήμα 10α.

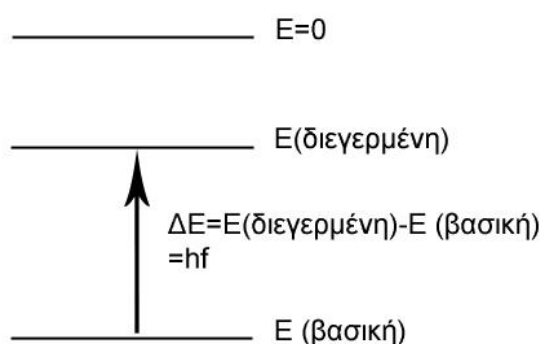
Όλη η μετρούμενη διάταξη βρίσκεται σε κρυογενικό θάλαμο υπό κενό της Janis με ενσωματωμένες ακίδες για ηλεκτρικές μετρήσεις. Από το δείγμα περνά σταθερή ροή αζώτου εξασφαλίζοντας έτσι χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της μέτρησης ρυθμίζεται μέσω του θερμοστατικού Model 9700 της εταιρίας scientific instruments σε δυο διαφορετικές περιοχές (μια κοντά στη ροή του αζώτου και μια κάτω από το δείγμα). Η γραμμική αύξηση των τάσεων εξασφαλίζεται μέσω αντιστάσεων θέρμανσης στην περιοχή κάτω από το υπό μέτρηση δείγμα. Το ρεύμα της θερμικά διεγερόμενης αποπόλωσης μετράται με το πικοαμπερόμετρο HP4140A της εταιρίας Hewlett Packard.

3.2 Μέθοδοι φασματοσκοπίας

Οι μέθοδοι φασματοσκοπίας στην παρούσα διατριβή αποσκοπούν στον προσδιορισμό των φυσικοχημικών μεταβολών των φιλμ που μελετώνται. Επίσης οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται για ποσοτικούς υπολογισμούς των φιλμ, όπως για παράδειγμα τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μορίων μέσα σε μια πολυμερική μήτρα.

3.2.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατούς ακτινοβολίας (UltraViolet-VISible absorption spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού¹⁹ αναφέρεται στην απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φωτός (με μήκος κύματος $\lambda=20-750$ nm). Στην περιοχή αυτή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στα μόρια ή τις χημικές ενώσεις γίνονται ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Έτσι κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου-ορατού φωτός μελετάται η ηλεκτρονική μετάβαση από τη βασική κατάσταση ενός μορίου ή μιας χημικής ένωσης σε μια διεγερμένη κατάσταση. Σαν αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας, ένα μόριο μεταβαίνει από μια ενεργειακά σταθερή κατάσταση (βασική κατάσταση) σε μια ενεργειακά λιγότερο προτιμητέα κατάσταση (διεγερμένη κατάσταση). Στο σχήμα 11 παρουσιάζεται μια τέτοια μετάβαση. Κατά τη μετάβαση αυτή, η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια που απορροφάται είναι ακριβώς ίση με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής και της διεγερμένης στάθμης. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.1.3 η φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου-ορατού φωτός είναι ένα εργαλείο μελέτης της ηλεκτρονικής πόλωσης μορίων ή χημικών ενώσεων.



Σχήμα 11. Ηλεκτρονική μετάβαση από μια βασική κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας σε μια διεγερμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Η διαφορά μεταξύ των δυο ενεργειών είναι ίση με την ενέργεια της απορροφημένης ακτινοβολίας $\Delta E = hf$.

Για τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, τα όργανα που χρησιμοποιούνται ονομάζονται φασματοφωτόμετρα. Ένα φασματοφωτόμετρο μετρά την ένταση του φωτός I της δέσμης που περνά μέσα από το υπό μέτρηση δείγμα και τη συγκρίνει με την αρχική ένταση I_0 του φωτός πριν η δέσμη διέλθει από το δείγμα για κάθε μήκος κύματος λ που ανήκει στην περιοχή UV-vis. Ένα πλήρες φάσμα δημιουργείται σαρώνοντας δεδομένη ένταση ακτινοβολίας σε διαφορετικά μήκη κύματος (στην περιοχή UV-vis) και μετρώντας ταυτόχρονα την απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος. Η απορρόφηση A για ένα δεδομένο μήκος κύματος λ , ορίζεται σαν:

$$A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (65)$$

Με c (cm^{-3}) τη συγκέντρωση του μορίου ή της χημικής ένωσης που απορροφά στο δεδομένο μήκος κύματος, ϵ το συντελεστή απορρόφησης της ένωσης ($\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) και l (cm) το μήκος του δείγματος που διασχίζει η δέσμη του φωτός. Ο συντελεστής απορρόφησης ϵ είναι χαρακτηριστικό της ίδιας της χημικής ένωσης στην οποία παρατηρούνται οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις και δεν εξαρτάται από τις παραμέτρους l και c , καθώς επίσης και από τη διαδικασία προετοιμασίας ενός διαλύματος. Το δεύτερο μέλος της εξίσωσης (65) αποτελεί το Νόμο Beer-Lambert. Ο Νόμος αυτός χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή σε συνδυασμό με τα φάσματα απορρόφησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μορίων μέσα σε φιλμ. Για παράδειγμα, η σχέση (65) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα σε φιλμ πολυμερικού ηλεκτρολύτη μορίων *POM* μέσα σε μήτρα *PMMA*, γνωρίζοντας το πάχος l του φιλμ, το συντελεστή απορρόφησης ϵ των μορίων του *POM*, και την απορρόφηση A για δεδομένο μήκος κύματος λ . Για τη μέτρηση των φασμάτων στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Lambda 40 της εταιρίας Perkin Elmer. Τα υπό μέτρηση δείγματα ήταν φιλμ πολυμερικού ηλεκτρολύτη σε υποστρώματα χαλαζία (quartz). Το quartz είναι διαπερατό σε αυτό το φάσμα ακτινοβολίας και αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα.

Σε πρακτικές εφαρμογές η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιείται για ποσοτικούς υπολογισμούς μορίων που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης (πχ Mo, W, Co) του περιοδικού πίνακα (σε μορφή διαλύματος ή μέσα σε φιλμ). Τα στοιχεία αυτά έχουν μερικώς συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια τα d τροχιακά ή στοιχεία που μπορούν να δημιουργήσουν κατιόντα με ασυμπλήρωτα d-τροχιακά²⁰. Απορροφώντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φάσματος τα d ηλεκτρόνια μπορούν να μεταβούν από μια ηλεκτρονική κατάσταση σε μια άλλη.

Επίσης η φασματοσκοπία UV-vis χρησιμοποιείται για την ανίχνευση χρωμοφόρων ομάδων σε οργανικές ενώσεις¹⁹. Οι χρωμοφόρες ομάδες απορροφώντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού, παρουσιάζουν δομικές αλλαγές και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της έντασης απορρόφησης. Οργανικές ενώσεις που παρουσιάζουν εναλλαγή μεταξύ απλών/διπλών δεσμών (conjugation) έχουν μεγάλη απορρόφηση στην εν λόγω περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος²¹. Σε τέτοιου είδους ενώσεις, η εναλλαγή αυτή μεταξύ των δεσμών προκαλεί τον απεντοπισμό των p-ηλεκτρονίων σε περισσότερα του ενός ατόμων, με αποτέλεσμα μια διεγερμένη κατάσταση να βρίσκεται πιο κοντά στη βασική κατάσταση και να παρατηρούνται έντονες ηλεκτρονικές μεταβάσεις.

3.2.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR absorption spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας²² αναφέρεται στην απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού ή IR φωτός (με μήκος κύματος $\lambda=0.7-300 \mu\text{m}$). Η φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας εκμεταλλεύεται την απορρόφηση που παρουσιάζουν τα μόρια, μακρομόρια ή χημικές ενώσεις στην περιοχή του υπέρυθρου. Η απορρόφηση αυτή είναι απορρόφηση συντονισμού και παρατηρείται όταν η συχνότητα της ακτινοβολίας γίνεται ίση με τη συχνότητα ενός δεσμού ή μιας χαρακτηριστικής ομάδας. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.1.3, με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάται η ατομική πόλωση μορίων ή ενώσεων.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη φασματοσκοπία υπέρυθρου ονομάζονται φασματόμετρα υπέρυθρου. Ομοίως με τη φασματοσκοπία UV-vis, ένα φασματόμετρο IR μετρά την ένταση του φωτός I της δέσμης που περνά μέσα από το υπό μέτρηση δείγμα και τη συγκρίνει με την αρχική ένταση I_0 του φωτός πριν η δέσμη διέλθει από το δείγμα. Η μέτρηση της έντασης απορρόφησης (I_0-I), φανερώνει πόση ενέργεια έχει απορροφηθεί σε κάθε μήκος κύματος. Τα σύγχρονα φασματόμετρα IR εκτελούν συνήθως μετρήσεις FTIR²³ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Στη φασματοσκοπία UV-vis, για κάθε μήκος κύματος, μετράται ξεχωριστά η απορρόφηση A . Αντιθέτως στη φασματοσκοπία FTIR, οι ακτινοβολίες IR πολλαπλών μηκών κύματος προσπίπτουν ταυτόχρονα στο υπό μέτρηση δείγμα ενώ η απορρόφηση για κάθε μήκος κύματος υπολογίζεται στη συνέχεια μέσω μετασχηματισμών Fourier. Για τη μέτρηση των φασμάτων στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο FTIR Tensor 27 της εταιρίας Bunker. Τα υπό μέτρηση δείγματα ήταν φιλμ πολυμερικού ηλεκτρολύτη σε υποστρώματα πυριτίου. Το πυρίτιο είναι διαπερατό σε αυτό το φάσμα ακτινοβολίας και αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα.

Σε πρακτικές εφαρμογές, η φασματοσκοπία υπέρυθρου φωτός χρησιμοποιείται για την αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων μέσα σε μόρια ή χημικές ενώσεις, αφού κάθε χαρακτηριστική ομάδα παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης σε διαφορετική συχνότητα²³. Για παράδειγμα, ο δεσμός C=C παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης σε κυματάρια $k=1640-1680 \text{ cm}^{-1}$, ενώ ο δεσμός C=O παρουσιάζει μέγιστο σε $k=1600 \text{ cm}^{-1}$.

3.3 Μέθοδοι δομικού χαρακτηρισμού

3.3.1 Προφιλόμετρο ακίδας επαφής

Το προφιλόμετρο ακίδας είναι ένα όργανο που μετρά το προφίλ μιας επιφάνειας. Η διαδικασία μέτρησης σε ένα προφιλόμετρο ακίδας έχει ως εξής: η

ακίδα του προφίλομέτρου έρχεται σε επαφή με το μετρούμενο φιλμ. Στη συνέχεια το δείγμα μετακινείται σε διεύθυνση κάθετη σε σχέση με την ακίδα, ενώ αυτή βρίσκεται συνεχώς σε επαφή με το δείγμα με μια συγκεκριμένη δύναμη επαφής η οποία διατηρείται σταθερή μέσω κυκλώματος ανάδρασης και ορίζεται από το χρήστη. Το ύψος της ακίδας δημιουργεί ένα αναλογικό σήμα εισόδου το οποίο μετατρέπεται αργότερα σε ψηφιακό. Κάθε αλλαγή του ύψους της ακίδας προκαλεί μεταβολή στο σήμα εισόδου και με τον τρόπο αυτό, κατασκευάζεται μια μονοδιάστατη εικόνα του προφίλ της επιφάνειας σάρωσης. Το τελικό μέγεθος της ακίδας καθορίζει και τη διακριτική ικανότητα του ύψους μιας τοπογραφίας, με λεπτότερη ακίδα να οδηγεί σε ακριβέστερη μέτρηση. Στην παρούσα διατριβή το προφίλομετρο ακίδας χρησιμοποιήθηκε (το μοντέλο XP-2 της εταιρίας Ambios technologies), για τον προσδιορισμό του πάχους πολυμερικών φιλμ μετρώντας το προφίλ μιας χαραγής στο φιλμ, η οποία δημιουργείται μετά την επίστρωση του φιλμ σε υπόστρωμα πυριτίου.

3.4 Διαδικασία Κατασκευής διατάξεων

Στο σύνολο της διατριβής, κατασκευάστηκαν διατάξεις τριών διαφορετικών δομών. Ένα απλοποιημένο σχηματικό των διατάξεων παρουσιάστηκε στο σχήμα 1 του παρόντος κεφαλαίου.

Η απλούστερη διάταξη είναι αυτή του σχήματος 1α, στην οποία ο ηλεκτρολύτης *PM* περιορίζεται ανάμεσα σε δυο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Η δομή αυτή είναι της μορφής *Metal/Electrolyte/Metal* ή *MEM* και χρησιμοποιείται για μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων (χρησιμοποιώντας AC σήμα μικρού πλάτους ~mV). Το πλεονέκτημα της δομής αυτής είναι ότι δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα εξωγενή παρασιτικά φαινόμενα, λόγω της απλής της μορφής. Έτσι, τα παρασιτικά φαινόμενα περιορίζονται σε χωρητικά φαινόμενα της Αλουμίνας Al_2O_3 (πάχους ~2 nm) η οποία αναπτύσσεται εγγενώς στο Αλουμίνιο λόγω επαφής με την ατμόσφαιρα. Το μειονέκτημα της δομής αυτής εντοπίζεται κυρίως στην ανάλυση μεγάλων τάσεων (~V), σε μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων. Όπως θα περιγραφεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο, οι δομές αυτές παρουσιάζουν αυξημένο ηλεκτρονικό ρεύμα διαρροής και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να γίνεται δύσκολη η μελέτη των φαινομένων ιοντικής αγωγιμότητας και των διεπιφανειακών φαινομένων. Οι δομές αυτές έχουν επίσης και το μειονέκτημα ότι δεν παρέχουν κάποια προστασία στο ενεργό φιλμ. Ένα ακόμη πρόβλημα των διατάξεων αυτών είναι η δυσκολία που παρουσιάζουν κατά τη δημιουργία της άνω ηλεκτρικής επαφής με την ακίδα μέτρησης. Συχνά στις διατάξεις αυτές παρατηρείται διάτρηση του ενεργού φιλμ κατά την επαφή της ακίδας μέτρησης με το άνω ηλεκτρόδιο του αλουμινίου, καθιστώντας δύσκολη τη μέτρηση του ηλεκτρολύτη σε συνθήκες πέραν του φυσιολογικού (π.χ. σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου, πολύωρες συνεχόμενες μετρήσεις κτλ).

Για την αντιμετώπιση του ηλεκτρονικού ρεύματος διαρροής χρησιμοποιείται η δομή του σχήματος 1β. Στη δομή αυτή, ανάμεσα στα μεταλλικά ηλεκτρόδια και στον ηλεκτρολύτη, αναπτύσσεται ένα λεπτό οξείδιο SiO_2 (πάχους $\sim 3.5-10$ nm). Η δομή αυτή είναι της μορφής *Metal/Electrolyte/Oxide/Metal* ή *MEOM*. Το λεπτό οξείδιο περιορίζει αισθητά το φαινόμενο του ρεύματος διαρροής, όμως παρατηρείται η εμφάνιση παρασιτικών φαινομένων εξαιτίας της ύπαρξης του. Βασικό μειονέκτημα της δομής αυτής είναι ότι η ηλεκτρική επαφή του άνω ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης γίνεται πάνω στην ενεργό περιοχή του ηλεκτρολύτη. Αυτό αυξάνει την πιθανότητα παρουσίασης ατελειών στον ηλεκτρολύτη που μπορούν να στρεβλώσουν τις μετρήσεις. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο σε λεπτά υμένα ηλεκτρολύτη (πάχους <200 nm), όπου είναι πιθανή η διάτρηση του ηλεκτρολύτη κατά τη δημιουργία της ηλεκτρικής επαφής (η οποία γίνεται μηχανικά με ακίδες σε μετρητικό σταθμό τύπου 'prober').

Μια περιπλοκότερη μορφή της δομής 1β είναι αυτή της δομής 1γ. Στη δομή αυτή, η ενεργός περιοχή περιτριγυρίζεται από ένα παχύ οξείδιο απομόνωσης. Με τον τρόπο αυτό, δεν ασκείται πίεση στην ενεργό περιοχή κατά την μέτρηση. Επιπλέον το εμβαδό της ενεργούς περιοχής ορίζεται με ακρίβεια μέσω λιθογραφίας και μπορούν να κατασκευαστούν διατάξεις αρκετά μικρού εμβαδού. Το γεγονός αυτό μειώνει σημαντικά την πιθανότητα παρουσίασης ατελειών στον ηλεκτρολύτη, ακόμη και σε ιδιαίτερα λεπτά πάχη του. Αντίθετα όμως η περιπλοκότητα της δομής εισάγει παρασιτικά φαινόμενα τα οποία πρέπει να 'αφαιρεθούν' από τη μέτρηση με προσοχή. Η δομή του σχήματος 1γ κατασκευάζεται με δυο είδη υποστρώματος πυριτίου. Έτσι, κατασκευάζεται με ημιαγώγιμο υπόστρωμα n-τύπου ($n-Si$), χρησιμοποιείται για μετρήσεις υστέρησης $C-V$ και έχει τη μορφή *Metal/Electrolyte/Oxide/Semiconductor* (*MEOS* με παχύ οξείδιο απομόνωσης). Η δομή με το μεταλλικό υπόστρωμα ($n^{++} Si$) χρησιμοποιείται κυρίως για μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και είναι της μορφής *Metal/Electrolyte/Oxide/Metal* (*MEOM* με παχύ οξείδιο απομόνωσης).

Για τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε παχιά υμένα ηλεκτρολύτη ($d \sim \mu m$) χρησιμοποιήθηκαν οι δομές *MEOM* του σχήματος 1β, ενώ ανάλογες μετρήσεις λεπτών υμενίων ($d \sim nm$) έγιναν σε δομές *MEOM* του σχήματος 1γ.

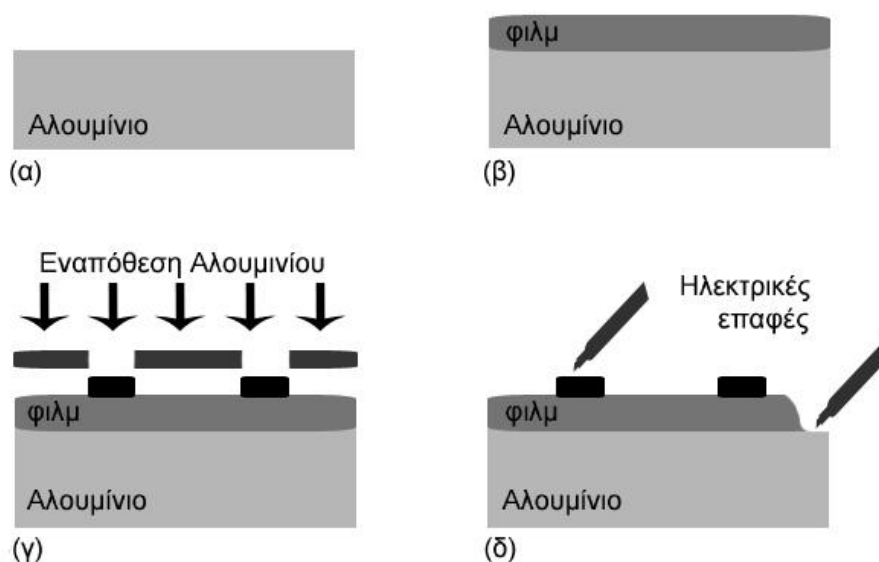
3.4.1 Διατάξεις τύπου MEM (Metal/Electrolyte/Metal)

Για την κατασκευή των διατάξεων τύπου *MEM* ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Η διαδικασία παρουσιάζεται στο σχήμα 12.

- Αρχικά εναποτίθεται αργίλιο (αλουμίνιο) πάχους 500 nm σε υπόστρωμα πυριτίου. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το υπόστρωμα του πυριτίου δε διαδραματίζει κανέναν ουσιαστικό ρόλο στη λειτουργία της διάταξης, αλλά

χρησιμοποιείται μόνο για τη μηχανική υποστήριξη του αλουμινίου (σχήμα 12α).

- Στη συνέχεια εναποτίθεται το φιλμ του ηλεκτρολύτη (ή το φιλμ του πολυμερούς) με εφάπλωση δια περιστροφής (spin-coating) από διάλυμα (σχήμα 12β).
- Τα άνω ηλεκτρόδια του ηλεκτρολύτη εναποτίθενται μέσω μάσκας (shadow mask) η οποία έχει κυκλικά ανοίγματα διαμέτρου $D=560 \mu\text{m}$. Έτσι, τα άνω ηλεκτρόδια από αλουμίνιο έχουν τη μορφή κυκλικού δίσκου και είναι απομονωμένα μεταξύ τους (σχήμα 12γ).
- Οι δυο ηλεκτρικές επαφές δημιουργούνται μεταξύ του άνω αλουμινίου και του κάτω κοινού αλουμινίου. Έτσι, κάθε διάταξη ορίζεται δημιουργώντας την άνω επαφή. Επειδή τα άνω ηλεκτρόδια είναι απομονωμένα μεταξύ τους κάθε διάταξη δεν επικοινωνεί ηλεκτρικά με τις γειτονικές (σχήμα 12δ).



Σχήμα 12. Διαδικασία κατασκευής της διάταξης διόδου τύπου *MEM*.

3.4.2 Διατάξεις τύπου *MEOS* (Metal/Electrolyte/Oxide/Semiconductor) και *MEOM* (Metal/Electrolyte/Oxide/Metal)

Παρασιτικά φαινόμενα διατάξεων των διατάξεων MEOM

Στο σχήμα 13 φαίνεται λεπτομερώς η δομή του πυκνωτή *MEOS* ή της δομής *MEOM*, ενώ ταυτόχρονα έχουν σχεδιαστεί όλες οι ισοδύναμες χωρητικότητες του πυκνωτή στην περιοχή της συσσώρευσης. Η C_A είναι η χωρητικότητα του ενεργού φιλμ που στην παρούσα περίπτωση είναι η χωρητικότητα του λειτουργικού φιλμ που επιστρώνεται πάνω από το λεπτό οξείδιο του καναλιού. Η C_{FOX} είναι η χωρητικότητα

του οξειδίου απομόνωσης (field oxide ή FOX). Τέλος η C_B είναι η χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου της πύλης. Οι χωρητικότητες αυτές μπορούν να γραφτούν ως εξής:

$$C_A = \varepsilon_A \frac{Area}{d_A}$$

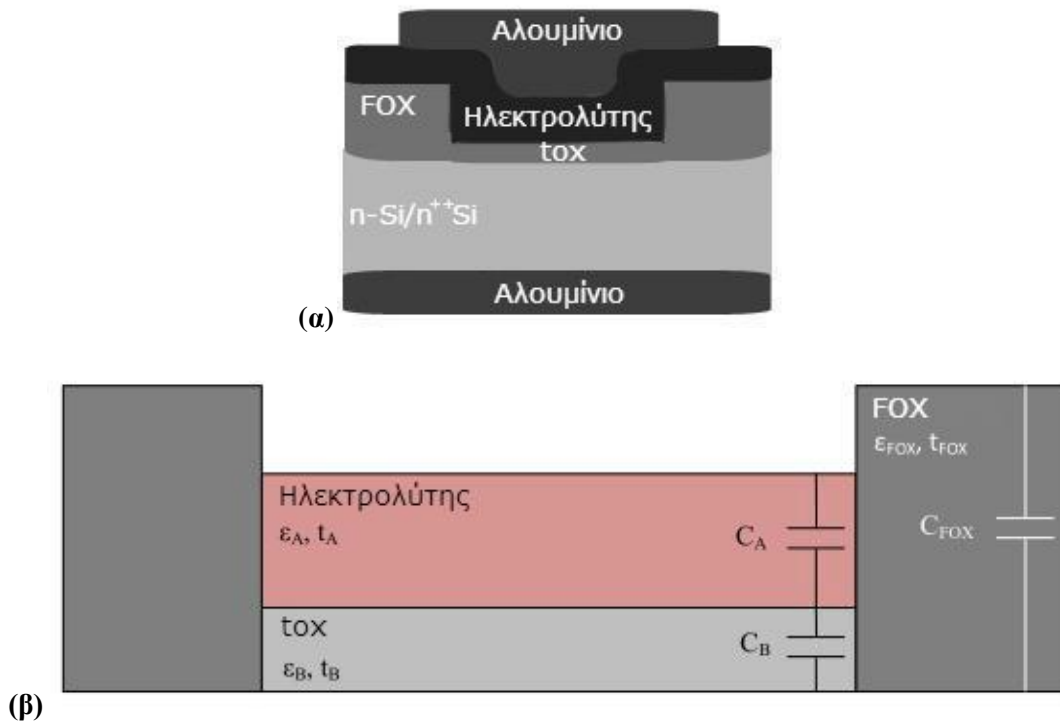
$$C_B = \varepsilon_B \frac{Area}{d_B}$$

$$C_{FOX} = \varepsilon_{FOX} \frac{Area'}{d_{FOX}}$$

$$\frac{Area'}{Area} = \frac{400 \cdot 400 - 300 \cdot 300}{300 \cdot 300} = 0.778$$

$$\varepsilon_{FOX} = \varepsilon_B = 3.9$$

Με $Area = 300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$, την ενεργό επιφάνεια του πυκνωτή, $Area' = 400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m} - 300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ την επιφάνεια επικάλυψης του οξειδίου απομόνωσης από το αλουμίνιο της πύλης. Με d_A συμβολίζεται το πάχος του ενεργού φιλμ, ενώ με ε_A η διηλεκτρική του σταθερά. Με d_{FOX} συμβολίζεται το πάχος του οξειδίου απομόνωσης ενώ με ε_B η διηλεκτρική του σταθερά. Με d_B συμβολίζεται το πάχος του λεπτού οξειδίου της πύλης.



Σχήμα 13. (α) Δομή του πυκνωτή MEOS και MEOM. (β) Ισοδύναμες χωρητικότητες της διάταξης MEOM. Με FOX (Field Oxide) το παχύ οξείδιο απομόνωσης ($t_{FOX}=500$ nm), tox το λεπτό οξείδιο ($t_B=3.5-10$ nm) και t_A τον ηλεκτρολύτη POM/PMMA (σε διάφορα πάχη).

Οι σύνθετες χωρητικότητες δίνονται από τις σχέσεις:

$$\tilde{C}_A = C_A' - i \cdot C_A'' \quad (\text{A: electrolyte})$$

$$\tilde{C}_B = C_B' - i \cdot C_B'' \quad (\text{B: Oxide})$$

$$\tilde{C}_{FOX} = C_{FOX}' - i \cdot C_{FOX}'' \quad (\text{FOX: field oxide capacitance})$$

Το οξείδιο είναι ένα διηλεκτρικό με ελάχιστες απώλειες. Για το λόγο αυτό το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής του σταθεράς είναι προσεγγιστικά $\epsilon_{SiO_2}'' \sim 0$ ²⁴, άρα και $C_B'' = C_{FOX}'' \sim 0$.

Η συνολική μετρούμενη χωρητικότητα της διάταξης δίνεται από τη σχέση:

$$\tilde{C}_T = \frac{\tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B}{\tilde{C}_A + \tilde{C}_B} + \tilde{C}_{FOX}$$

Ενώ η πραγματική χωρητικότητα του ηλεκτρολύτη:

$$\tilde{C}_A = \frac{(\tilde{C}_T - \tilde{C}_{FOX}) \cdot \tilde{C}_B}{\tilde{C}_B - (\tilde{C}_T - \tilde{C}_{FOX})}$$

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της χωρητικότητας του ηλεκτρολύτη δίνεται από τις:

$$C_A' = \frac{(C_T' - C_{FOX}') \cdot C_B' \cdot (C_B' - C_{FOX}' - C_T') - C_B' \cdot C_T''^2}{(C_B' + C_{FOX}' - C_T')^2 + C_T''^2} \quad (66)$$

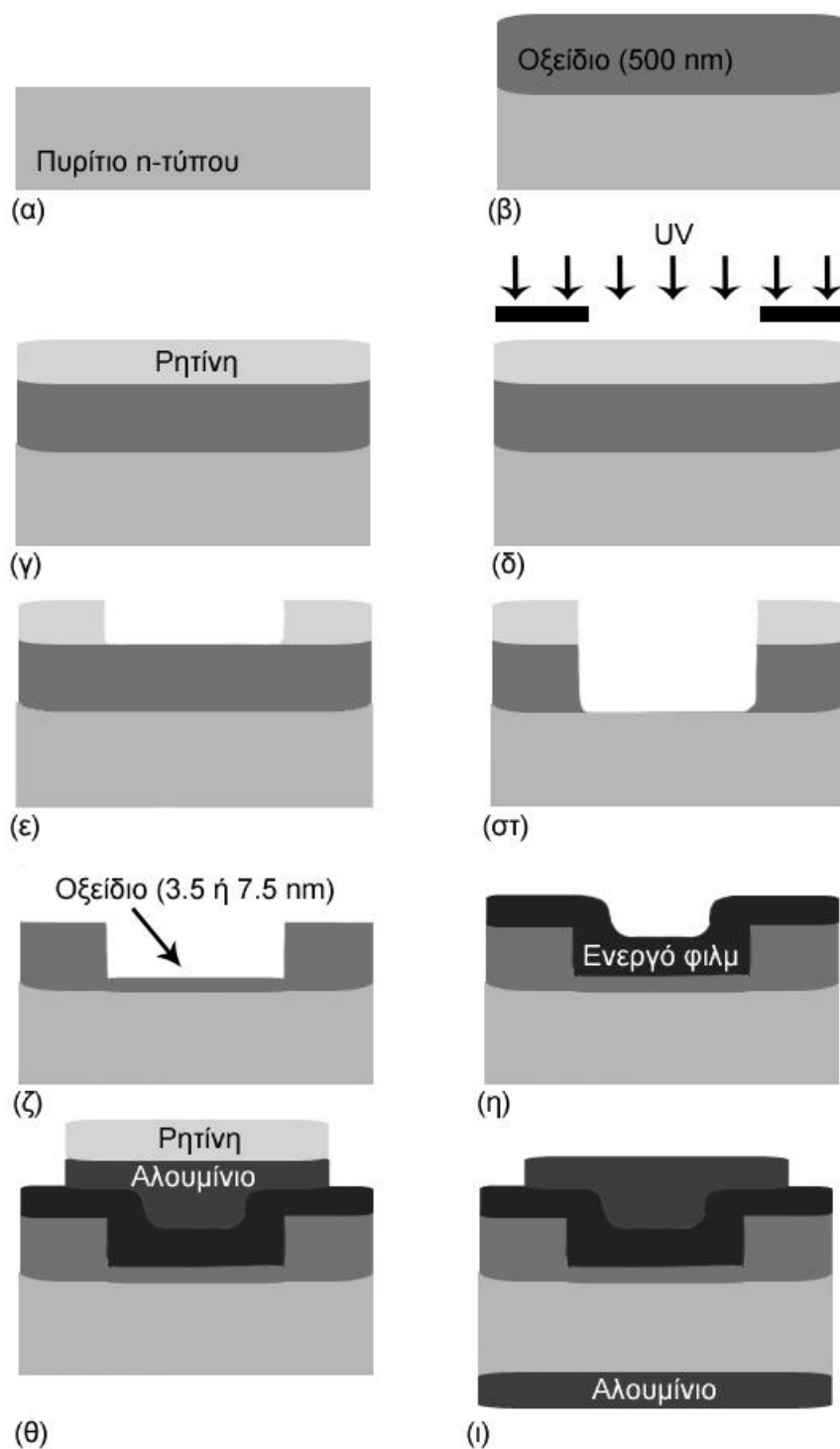
$$C_A'' = \frac{C_B' \cdot C_T'' \cdot (C_B' + C_{FOX}' - C_T') + C_B' \cdot (C_T' - C_{FOX}') \cdot C_T''}{(C_B' + C_{FOX}' - C_T')^2 + C_T''^2} \quad (67)$$

Κατασκευή διατάξεων MEOS, MEOM

Για την κατασκευή των διατάξεων τύπου MEOS ή MEOM ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Η διαδικασία παρουσιάζεται στο σχήμα 14.

- Αρχικά, η διαδικασία κατασκευής ξεκινά με ένα δισκίο πυριτίου 4" (τεσσάρων ιντσών) ειδικής αντίστασης 1-10 Ω·cm, n-τύπου. Πριν από οποιαδήποτε θερμική διεργασία (πχ την ανάπτυξη θερμικού οξειδίου στην επιφάνεια του δισκίου), γίνεται ένας καθαρισμός του δισκίου ο οποίος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:
 - Καθαρισμός με 2% (κατά όγκο) υδατικό διάλυμα HF για την απομάκρυνση του ενδογενούς οξειδίου (native oxide) που δημιουργείται στην επιφάνεια του δισκίου κατά τη φύλαξή του στον καθαρό χώρο.

- Καθαρισμός Piranha (1/1 v/v H_2SO_4/H_2O_2) για την απομάκρυνση εναπομεινάντων οργανικών ρύπων στην επιφάνεια του δισκίου.



Σχήμα 14. Σχηματικό της διαδικασίας κατασκευής του πυκνωτή MEOS.

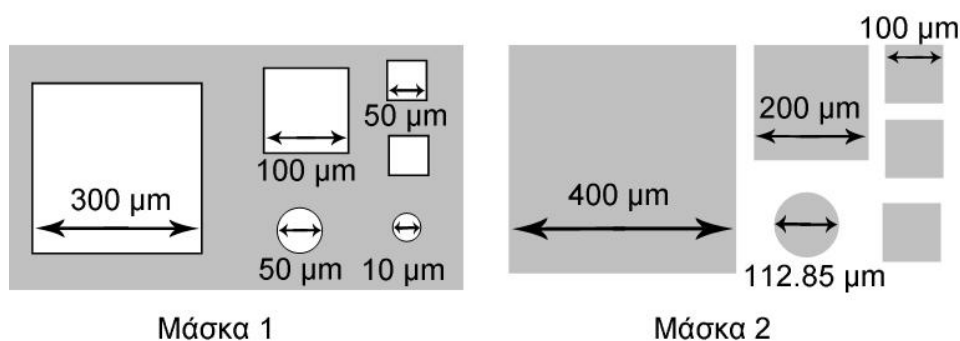
- Έκπλυση με απιονισμένο νερό.

- Αφού έχει εξασφαλιστεί η καθαρότητα της επιφάνειας του πυριτίου (σχήμα 14α) μέσω του παραπάνω καθαρισμού, στη συνέχεια στην επιφάνεια του δισκίου αναπτύσσεται ένα θερμικό οξειδίο πάχους 500 ή 600 nm (σχήμα 14β). Το οξειδίο αυτό αναπτύσσεται σε φούρνο με συνεχή ροή οξυγόνου σε θερμοκρασία 1050 °C για 1h και 25 min.
- Στη συνέχεια γίνεται η θετική λιθογραφία του οξειδίου (με την μάσκα 1 του σχήματος 15) με σκοπό να ανοιχτούν παράθυρά στο οξειδίο σε σχήμα τετραγώνου και κύκλου διαφόρων διαστάσεων. Η διαδικασία της λιθογραφίας περιλαμβάνει τα εξής στάδια:
 - Επίστρωση της φωτοευαίσθητης ρητίνης AZ με εφάπλωση δια περιστροφής στις 7000 rpm για χρόνο 35 sec (σχήμα 14γ).
 - Προκαταρκτικό ψήσιμο της ρητίνης (pre bake) στους 110 °C για χρόνο 12 min.
 - Έκθεση της ρητίνης σε ακτινοβολία UV για χρόνο 3 min μέσω μάσκας με τετράγωνα και κυκλικά ανοίγματα (σχήμα 14δ).
 - Τελικό ψήσιμο της ρητίνης (post exposure bake) στους 120 °C για 15 min.
 - Διαδικασία εμφάνισης της ρητίνης με τον αντίστοιχο εμφανιστή (developer), για την απομάκρυνση της ρητίνης από τις φωτισμένες περιοχές (σχήμα 14ε).
- Αφαίρεση του οξειδίου από τις απροστάτευτες από τη ρητίνη περιοχές (σχήμα 14στ) με BHF (Buffered HF) με σκοπό το σχηματισμό των ενεργών περιοχών στις οποίες θα σχηματιστούν στη συνέχεια οι διατάξεις των πυκνωτών. Στη διατριβή αυτή μελετήθηκαν αποκλειστικά οι τετραγωνικοί πυκνωτές που αντιστοιχούν στο μεγαλύτερο παράθυρο σε αυτό το στάδιο της λιθογραφίας (300 μm x 300 μm).
- Στη συνέχεια αφαιρείται η ρητίνη που βρίσκεται πάνω στο οξειδίο, με έναν απλό καθαρισμό του δισκίου με ακετόνη και ισοπροπανόλη.
- Αφού έχει αποκαλυφθεί η ενεργός περιοχή, ακολουθεί ένας σχολαστικός καθαρισμός που προηγείται πριν από κάθε ανάπτυξη ενός πολύ λεπτού οξειδίου. Ο καθαρισμός αυτός αποτελείται από τα εξής βήματα:
 - Piranha (1/1 v/v H₂SO₄/H₂O₂).
 - 2% (κατά όγκο) υδατικό διάλυμα HF για χρόνο 20 sec.
 - Piranha (1/4 v/v H₂SO₄/H₂O₂).

- H_2O/HF /ισοπροπανόλη 1000/5/1 v/v για χρόνο 2 min και 30 sec.
- Αφού έχει εξασφαλιστεί η καθαρότητα της επιφάνειας του πυριτίου μέσω του παραπάνω καθαρισμού, στη συνέχεια στην ενεργό περιοχή αναπτύσσεται ένα θερμικό οξείδιο πολύ λεπτού πάχους 3.5-10 nm (σχήμα 14ζ). Το οξείδιο αυτό αναπτύσσεται σε φούρνο με συνεχή ροή οξυγόνου στους:
 - 850 °C για χρόνο 8.5 min (για πάχος οξειδίου ίσο με 3.5 nm).
 - 900 °C για χρόνο 12 min (για πάχος οξειδίου ίσο με 7.5 nm).
- Αν τα δισκία αφεθούν στο περιβάλλον του καθαρού χώρου για μεγάλο χρονικό διάστημα (πχ κάποιους μήνες) τότε ενδέχεται η ενεργός επιφάνεια του δισκίου (αυτή με το λεπτό οξείδιο) να μολυνθεί με διάφορους οργανικούς ρύπους. Σε αυτή την περίπτωση, γίνεται μια ανόπτηση του δισκίου σε περιβάλλον N_2 για 20 min, αφού έχει προηγηθεί ένας καθαρισμός σε υπέρηχους με ακετόνη και προπανόλη. Στην περίπτωση που το δισκίο μετά από την ξηρή οξείδωση δε φυλάσσεται για πολύ καιρό τότε το παρόν βήμα παραβλέπεται.
- Στη συνέχεια επιστρώνεται με εφάπλωση δια περιστροφής το λειτουργικό φιλμ της διάταξης (σχήμα 14η) που στην παρούσα διατριβή είναι ένα φιλμ του πολυμερικού ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* για διαφορές συγκεντρώσεις μορίων *POM* και για διαφορετικά πάχη του φιλμ και ακολουθεί η ανόπτηση του φιλμ για την απομάκρυνση του διαλύτη. Οι παράμετροι αυτές καθορίζονται από την παρασκευή του διαλύματος, όπως θα περιγραφεί αναλυτικά και σε επόμενο κεφάλαιο.
- Ακολουθεί η εναπόθεση αλουμινίου πάχους 500 nm σε όλη την έκταση του δισκίου.
- Στη συνέχεια γίνεται η θετική λιθογραφία του αλουμινίου (με την μάσκα 2 του σχήματος 15) με σκοπό να οριστούν τα άνω ηλεκτρόδια της διάταξης των πυκνωτών σε σχήμα τετραγώνου και κύκλου διαφόρων διαστάσεων. Στη διατριβή αυτή μελετήθηκαν αποκλειστικά οι τετραγωνικοί πυκνωτές που αντιστοιχούν στο μεγαλύτερο παράθυρο σε αυτό το στάδιο της λιθογραφίας (400 μm x 400 μm). Τα στάδια της λιθογραφίας είναι όμοια με τη λιθογραφία του οξειδίου.
- Η εγχάραξη του αλουμινίου από τις απροστάτευτες από το φωτοευαίσθητο πολυμερές γίνεται με εμβάπτιση σε H_3PO_4 στους 65 °C για χρόνο 3.5 min (σχήμα 14θ).
- Το ενδογενές οξείδιο (native oxide) που δημιουργείται στην πίσω πλευρά του πυριτίου απομακρύνεται με 2% υδατικό διάλυμα HF.

- Στη συνέχεια ορίζεται το κάτω ηλεκτρόδιο της διάταξης των πυκνωτών με εναπόθεση 500 nm αλουμινίου στο πίσω μέρος του δισκίου.
- Τέλος, το εναπομένει από το βήμα της λιθογραφίας φωτοευαίσθητο πολυμερές απομακρύνεται με πλάσμα O_2 . Η τελική μορφή του πυκνωτή φαίνεται στο σχήμα 14i.

Στο σχήμα 15 φαίνονται οι μάσκες που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των πυκνωτών *MEOS*. Η μάσκα 1 όπως περιγράφηκε και παραπάνω, χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη λιθογραφία για τον ορισμό της ενεργού περιοχής και τη διάνοιξη παραθύρων στο παχύ οξειδίο απομόνωσης. Ενώ η μάσκα 2 χρησιμοποιήθηκε στη δεύτερη λιθογραφία για τον ορισμό του άνω ηλεκτροδίου του αλουμινίου και την τελική κατασκευή των πυκνωτών. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν σχεδόν αποκλειστικά οι τετραγωνικοί πυκνωτές των μεγάλων διαστάσεων (300 μm ×300 μm στην πρώτη λιθογραφία και 400 μm ×400 μm στην δεύτερη).



Σχήμα 15. Σχηματικό των μάσκων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των πυκνωτών στα δυο στάδια της λιθογραφίας.

Τέλος, για την απλοποίηση της διαδικασίας κατασκευής των πυκνωτών, μετά από την τελική εναπόθεση του επάνω Αλουμινίου (πριν από το βήμα (θ) του σχήματος 14), αποφεύχθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις η λιθογραφία / υγρή εγχάραξη του Αλουμινίου (το βήμα (θ) του σχήματος 14) και οι γειτονικοί πυκνωτές απομονώθηκαν με επιτυχία μεταξύ τους με μηχανική εγχάραξη του Αλουμινίου μέσω μεταλλικής ακίδας και οπτικού μικροσκοπίου.

Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι κατασκευάστηκαν και δομές *MEOM* χωρίς το παχύ οξειδίο απομόνωσης FOX (ιδιαίτερα για παχιά στρώματα ηλεκτρολύτη $d > 5\mu\text{m}$). Σε αυτή την περίπτωση η διάμετρος του ηλεκτροδίου είναι $D \sim 560\mu\text{m}$.

3.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκαν αναλυτικά οι μέθοδοι ηλεκτρικού χαρακτηρισμού που απαιτούνται για την κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς και

των μηχανισμών πόλωσης σε ιοντικούς ηλεκτρολύτες (π.χ. διηλεκτρική φασματοσκοπία στον χώρο των χρόνων και συχνοτήτων, απεικόνιση διάφορων διηλεκτρικών συναρτήσεων κτλ). Επίσης έγινε η περιγραφή μοντέλων προσαρμογής του μεταβατικού ρεύματος $I-t$ ($ITIC$, RC , R_1R_2C), τα οποία περιγράφουν με απλοποιημένο τρόπο τα φαινόμενα μεταφοράς και τα φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίου ενός ηλεκτρολύτη ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια. Επιπλέον, έγινε η περιγραφή των μεθόδων δομικού χαρακτηρισμού των υμενίων του ηλεκτρολύτη (φασματοσκοπία απορρόφησης UV-vis, IR προφίλομετρία). Τέλος, στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφηκαν αναλυτικά οι διεργασίες που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή των διαφόρων δομών και διατάξεων, που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς των ηλεκτρολυτών.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007).
2. M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, *Journal of Applied Physics* 58 (2), 736-740 (1985).
3. A. K. Jonsson, M. Furlani and G. A. Niklasson, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 84 (1-4), 361-367 (2004).
4. G. Frenning, A. K. Jonsson, A. L. Larsson and M. Stromme, *Journal of Applied Physics* 94 (3), 1629-1638 (2003).
5. G. Frenning and M. Stromme, *Journal of Applied Physics* 90 (11), 5570-5575 (2001).
6. M. S. Mattsson and G. A. Niklasson, *Journal of Applied Physics* 85 (12), 8199-8204 (1999).
7. H. J. Schutt, *Solid State Ionics* 70, 505-510 (1994).
8. U. Brohede, T. Bramer, K. Edsman and M. Stromme, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (32), 15250-15255 (2005).
9. Z. W. Fu and Q. Z. Qin, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (23), 5505-5510 (2000).
10. A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*. (Chelsea Dielectrics Press, London, 1983).
11. A. R. Von Hippel, *Dielectric materials and applications; papers by twenty-two contributors*. (published jointly by the Technology Press of M.I.T. and Wiley, Cambridge New York, 1954).
12. A. K. Jonscher, *Universal relaxation law, a sequel to Dielectric relaxation in solids*. (Chelsea Dielectrics Press, London, 1996).
13. M. Farahani, H. Borsi and E. Gockenbach, *Dielectrics and Electrical Insulation*, *IEEE Transactions on* 13 (2), 383-393 (2006).
14. M. Farahani, H. Borsi and E. Gockenbach, *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 13 (2), 383-393 (2006).
15. M. E. Baird, *Reviews of Modern Physics* 40 (1), 219-227 (1968).
16. A. A. Shayegani, E. Gockenbach, H. Borsi and H. Mohseni, *Electr Eng* 89 (1), 11-20 (2006).
17. K.-C. Kao, *Dielectric phenomena in solids : with emphasis on physical concepts of electronic processes*. (Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2004).
18. P. Bräunlich, *Thermally stimulated relaxation in solids*. (Springer-Verlag, Berlin ; New York, 1979).
19. D. L. Pavia, *Introduction to spectroscopy*, 4th ed. (Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, CA, 2009).
20. V. Gold and International Union of Pure and Applied Chemistry., *Compendium of chemical terminology : IUPAC recommendations*. (Blackwell Scientific Publications, Oxford Oxfordshire ; Boston, 1987).
21. W. Barford, *Electronic and optical properties of conjugated polymers*. (Clarendon Press, Oxford, 2005).
22. H. Günzler and H. M. Heise, *IR spectroscopy : an introduction*. (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
23. A. A. Christy, Y. Ozaki and V. G. Gregoriou, *Modern fourier transform infrared spectroscopy*. (Elsevier, Amsterdam ; New York, 2001).

24. A. Serghei, M. Tress and F. Kremer, *The Journal of Chemical Physics* 131 (15), - (2009).

Βασική μελέτη του ηλεκτρολύτη POM/PMMA

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται διεξοδικά το υμένιο του ηλεκτρολύτη μήτρας PMMA εμπλουτισμένης με μόρια $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (POM/PMMA), χρησιμοποιώντας τις μεθόδους ηλεκτρικού χαρακτηρισμού που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 2. Αρχικά παρουσιάζεται η μελέτη που έγινε στα πρώτα στάδια της Διατριβής και η οποία επιβεβαίωσε ότι στο υμένιο POM/PMMA παρατηρούνται κατά κύριο λόγο φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς, με φορείς αγωγιμότητας τα πρωτόνια. Ο ηλεκτρολύτης POM/PMMA, ο οποίος χρησιμοποιείται σαν αναφορά σε όλη την έκταση της διατριβής, παρασκευάστηκε διατηρώντας ίση την κατά βάρος αναλογία μεταξύ του πολυμερούς PMMA και των μορίων POM (1/1 w/w ή 5%/5% w/w σε διάλυμα PGMEA). Εδώ μελετάται ως επί το πλείστον μία περίπτωση πάχους του υμενίου (~300 nm). Το κύριο μέρος των μετρήσεων έχει διεξαχθεί σε πυκνωτές τύπου MEOS (Metal/Electrolyte/Oxide/Semiconductor) και MEOM (Metal/Electrolyte/Oxide/Metal), ενώ έγιναν και κάποιες συμπληρωματικές μετρήσεις σε διατάξεις τύπου MEM (Metal/Electrolyte/Metal). Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός σχετίζεται με μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και των συχνοτήτων, ενώ έγιναν και συμπληρωματικές μετρήσεις Χωρητικότητας-Τάσης για την μελέτη των φαινομένων υστέρησης, που οφείλονται στη μακροσκοπική κίνηση ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Το λεπτό οξείδιο (~10 nm) της δομής MEOM ή MEOS είναι ικανό να περιορίσει το ηλεκτρονικό ρεύμα διαρροής διαμέσου της διάταξης και αυτό είναι εμφανές κυρίως σε μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων, στις οποίες χρησιμοποιείται ανάλυση μεγάλης τάσης (~V). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η απομόνωση της ιοντικής από την ηλεκτρονική αγωγιμότητα και έτσι μελετώνται αποκλειστικά τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού έχουν γίνει σε θερμοκρασία δωματίου, σε υψηλές αλλά και χαμηλές θερμοκρασίες με σκοπό τη βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς μέσα στο υμένιο του ηλεκτρολύτη.

4.1 Οι πρώτες ενδείξεις ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη POM/PMMA

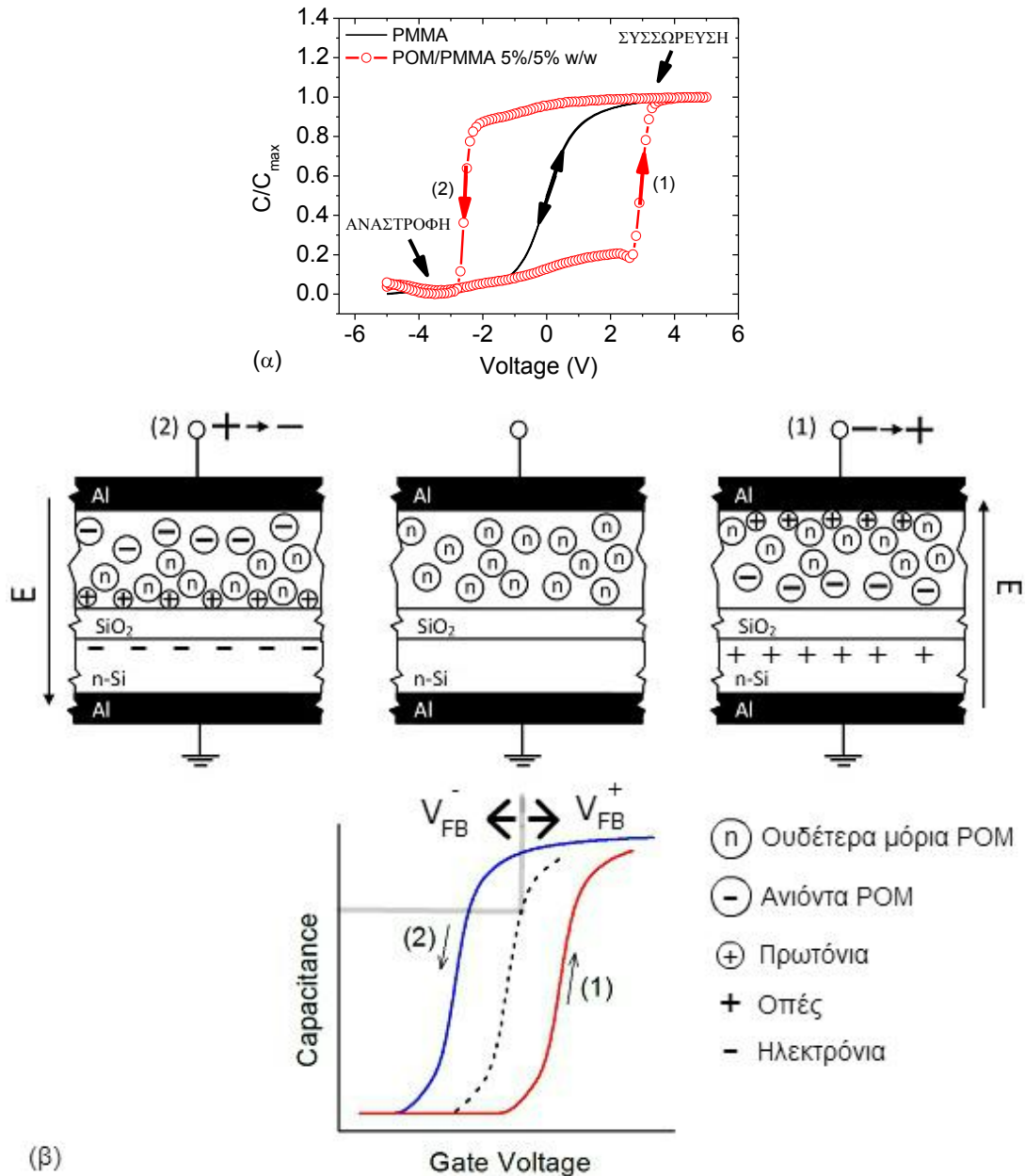
Το παρόν τμήμα 4.1 αποτελεί μια σύντομη περιγραφή της μελέτης που έγινε στα αρχικά στάδια της Διατριβής σε πυκνωτές τύπου *MEOS* (*Metal/Electrolyte/Oxide/Semiconductor*). Η μελέτη αυτή έγινε μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων, αποδεικνύοντας την ύπαρξη ιοντικών φαινομένων μεταφοράς μέσα στο ενεργό υμένιο του πυκνωτή. Ο ηλεκτρολύτης αυτός (όπως αναφέρεται και στα κεφάλαια 2 και 3), αποτελείται από πολυμερική μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (*PMMA*) με διεσπαρμένα μόρια κατάλληλων πολυξομεταλλικών ενώσεων (*POMs*). Η ύπαρξη ευκίνητων ιόντων μέσα στο ενεργό υμένιο είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση φαινομένων υστέρησης στις χαρακτηριστικές χωρητικότητας τάσης (*C-V*) του πυκνωτή. Η φορά της υστέρησης αποδεικνύει ότι τα κινούμενα ιόντα έχουν θετικό φορτίο. Εμπλουτίζοντας την μήτρα του *PMMA* με διαφορετικά μόρια αναφοράς *POM* και ταυτόχρονα λαμβάνοντας υπ' όψιν την δομή της υπό μελέτης ένωσης *POM* ($H_3[PW_{12}O_{40}]$ ή 12-βολφραμοφωσφορικό οξύ), συμπεραίνεται ότι τα κινούμενα ιόντα είναι πρωτόνια H^+ ή και ελαφρώς μεγαλύτερα ιοντικά συμπλέγματα H_3O^+ . Η ευαισθησία των φαινομένων υστέρησης κατά την έκθεση των πυκνωτών σε περιβάλλον υγρασίας ενισχύει ακόμη περισσότερο τις ενδείξεις για φαινόμενα μεταφοράς πρωτονίων, διότι η αγωγιμότητα των πρωτονίων H^+ είναι μια εξαιρετικά ευαίσθητη διαδικασία όσον αφορά την υγρασία του ηλεκτρολύτη. Τέλος αποδεικνύεται η πτητική φύση των φαινομένων υστέρησης, κάτι που φανερώνει ότι τα φαινόμενα υστέρησης στους πυκνωτές είναι προσωρινά και δεν οφείλονται σε μόνιμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ των μορίων *POM* της πολυμερικής μήτρας *PMMA* ή/και των διεπιφανειών του ηλεκτρολύτη.

4.1.1 Φαινόμενο υστέρησης σε ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές *MEOS*

Στη παράγραφο αυτή παρουσιάζονται εν συντομία οι πρώτες πειραματικές μετρήσεις πυκνωτών *MEOS*, οι οποίες αποδεικνύουν την ύπαρξη ιοντικής αγωγιμότητας στους εν λόγω πυκνωτές σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ενδείξεις της ιοντικής αγωγιμότητας στηρίζονται στην παρατήρηση της υστέρησης χωρητικότητας-τάσης (*C-V*) σε πυκνωτές *MEOS* (η φυσική δομή του πυκνωτή απεικονίζεται στο σχήμα 1).

Κατά την κυκλική σάρωση των τάσεων V και τη μέτρηση της χωρητικότητας C , οποιαδήποτε εμφάνιση υστέρησης σχετίζεται με τη μεταβολή της κατανομής φορτίου που δημιουργείται μέσα στο διηλεκτρικό του πυκνωτή, κατά την ορθή ($- \rightarrow +$) και την ανάστροφη φορά ($+ \rightarrow -$) πόλωσης των τάσεων (βλέπε και σχήμα 1β). Οποιαδήποτε μεταβολή της κατανομής φορτίου μέσα στο υμένιο του ενεργού φιλμ προκαλεί την μεταβολή της τάσης V_{FB} (τάση επιπεδοποίησης των ενεργειακών ζωνών του πυκνωτή). Δηλαδή προκαλεί μεταβολή της τάσης κατά την οποία

πραγματοποιείται μετάβαση από την περιοχή της αναστροφής (*inversion*) στην περιοχή της συσσώρευσης (*accumulation*) του πυκνωτή και αντίστροφα.



Σχήμα 1. (α) C-V χαρακτηριστικές για τον πυκνωτή αναφοράς με διηλεκτρικό το PMMA, και τον ηλεκτρολύτη POM/PMMA (1/1 w/w ή 5%/5% w/w σε διάλυμα PGMEA). Υστέρηση παρατηρείται μόνο στην περίπτωση του ηλεκτρολυτικού πυκνωτή. **(β)** Σχηματική κατανομή φορτίου μέσα στο ενεργό υμένιο POM/PMMA για θετικές τιμές και αρνητικές τιμές τάσεων στο ηλεκτρόδιο της πύλης.

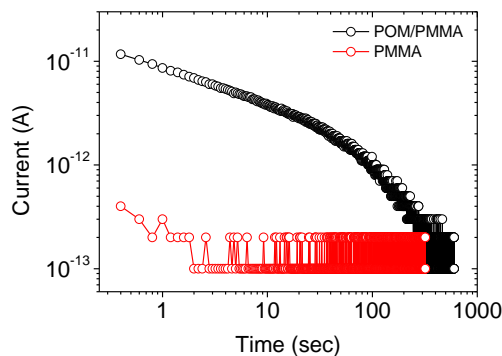
Στο εισαγωγικό σχήμα 1, φαίνονται οι μετρήσεις C-V για κυκλική σάρωση των τάσεων (πχ -5V→+5V→-5V) σε θερμοκρασία δωματίου, πυκνωτών με υπόστρωμα πυριτίου n-τύπου (οι φορείς πλειοψηφίας του ημιαγωγού n-τύπου είναι τα

ηλεκτρόνια). Το ενεργό υμένιο του πυκνωτή αποτελείται από μήτρα *PMMA* ντοπαρισμένη με μόρια $H_3[PW_{12}O_{40}]$ σε αναλογία βαρών 1/1 (ή *POM/PMMA* w/w 1/1). Στο σχήμα αυτό παρουσιάζονται συγκριτικά οι *C-V* χαρακτηριστικές για πυκνωτές με υμένια *POM/PMMA* ή *PMMA* (υμένιο αναφοράς).

Το σχήμα 1 επιδεικνύει ξεκάθαρα την ύπαρξη υστέρησης μόνο στην περίπτωση της διάταξης με τον ηλεκτρολύτη, ενώ η διάταξη αναφοράς με *PMMA* έχει τη συμπεριφορά ενός κλασσικού πυκνωτή. Όπως φαίνεται από το σχήμα 1β, για σάρωση της τάσης από αρνητικές προς θετικές τιμές (-5V→+5V) στην περίπτωση του ηλεκτρολυτικού πυκνωτή, παρατηρείται η μετακίνηση της τάσης V_{FB} προς τα δεξιά (δλ. στη θετική κατεύθυνση του άξονα των τάσεων) η οποία αποδίδεται στη μετακίνηση πρωτονίων H^+ προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, και τη συσσώρευσή τους στη διεπιφάνεια *POM-PMMA/Al*. Αντίθετα όπως φαίνεται από το σχήμα 1β, για σάρωση της τάσης από θετικές προς αρνητικές τιμές (5V→-5V), παρατηρείται η μετακίνηση της τάσης V_{FB} προς τα αριστερά λόγω της συσσώρευσης πρωτονίων H^+ στη διεπιφάνεια *SiO₂/POM-PMMA*. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ευκίνητα πρωτόνια προέρχονται από τη διάσταση του οξέος *POM* μέσα στη μήτρα του πολυμερούς σύμφωνα με τις εξισώσεις των αντιδράσεων (A4) και (A5) του κεφαλαίου 2.

4.1.2 Απόκριση μεταβατικού ρεύματος I-t

Στο σχήμα 2α φαίνεται η απόκριση του μεταβατικού ρεύματος πόλωσης $I(t)$, του πυκνωτή *MEOS* με ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*, εφαρμόζοντας μια θετική τάση V στο ηλεκτρόδιο της πύλης και οδηγώντας με τον τρόπο αυτό τον πυκνωτή προς την περιοχή της συσσώρευσης. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η απόκριση πόλωσης του πυκνωτή αναφοράς με διηλεκτρικό το *PMMA*.

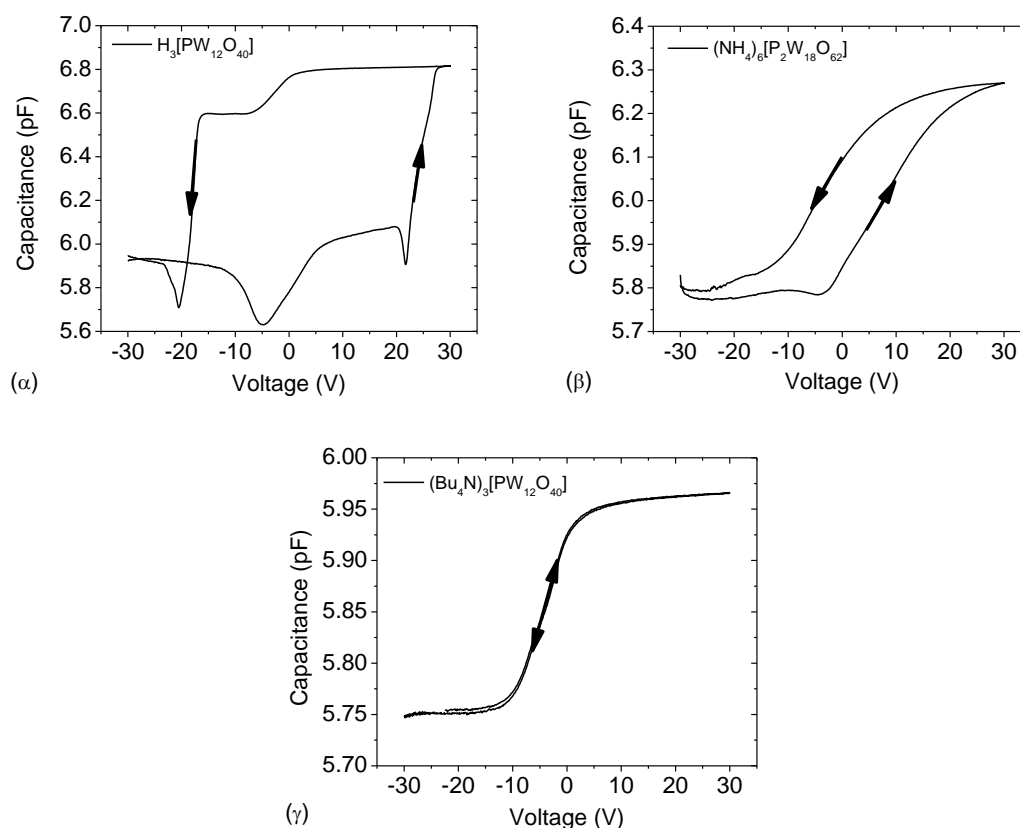


Σχήμα 2. (α) Απόκριση πόλωσης του πυκνωτή *MEOS* με τον ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* καθώς επίσης και του πυκνωτή αναφοράς με διηλεκτρικό το *PMMA*, εφαρμόζοντας στα άκρα τους τάση ίση με 1 V.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται πως μόνο στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* ανιχνεύεται ένα μεταβατικό ρεύμα. Το μεταβατικό αυτό ρεύμα ανιχνεύεται μέσω των ηλεκτροδίων του πυκνωτή και οφείλεται στην εσωτερική μετακίνηση φορτίων μέσα στο υμένιο του *POM/PMMA* προς τα ηλεκτρόδια της διάταξης. Αντιθέτως στην περίπτωση του πυκνωτή αναφοράς με διηλεκτρικό το *PMMA* δεν ανιχνεύεται κάποιου είδους μεταβατικό ρεύμα τόσο κατά την πόλωση όσο και κατά την αποπόλωση. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την ύπαρξη κινούμενων φορτίων (το πιθανότερο σε μορφή πρωτονίων) στην περίπτωση του πυκνωτή με το υμένιο *POM/PMMA*.

4.1.3 Εμπλουτισμός της πολυμερικής μήτρας με διαφορετικά μόρια POM. Είδος ευκίνητου ιόντος

Στη συνέχεια ακολουθεί μια ακόμη σειρά πειραμάτων που αποδεικνύουν την ύπαρξη ιοντικής αγωγιμότητας (ή ακριβέστερα πρωτονικής αγωγιμότητας). Παρασκευάστηκαν ηλεκτρολύτες αναμιγνύοντας σε μήτρα *PMMA* διαφορετικά μόρια που ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των πολυοξομεταλλικών ενώσεων *POM*.

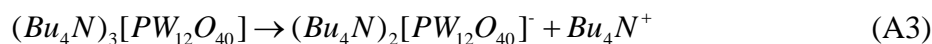
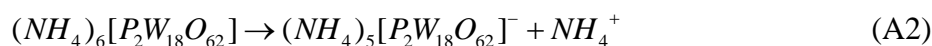


Σχήμα 3. Χαρακτηριστικές *C-V* για πυκνωτές με ηλεκτρολύτες διαφορετικών ευκίνητων κατιόντων. *C-V* χαρακτηριστική πυκνωτή με (α) μόρια $H_3[PW_{12}O_{40}]$ σε μήτρα *PMMA* και ευκίνητο ιόν το H^+ σύμφωνα με την αντίδραση (A1), (β) μόρια $(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}]$ και ευκίνητο ιόν το NH_4^+ σύμφωνα με την αντίδραση (A2) και (γ) μόρια $(n-Bu_4N)_3[PW_{12}O_{40}]$ σε μήτρα *PMMA* και ευκίνητο ιόν το $n-Bu_4N$ σύμφωνα με την αντίδραση (A3).

Έτσι, εκτός από το μόριο $H_3[PW_{12}O_{40}]$ που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον τα μόρια $(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}]$ και $(n-Bu_4N)_3[PW_{12}O_{40}]$. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίστρωση των υμενίων πάνω στην ενεργό περιοχή του πυκνωτή είναι τα έξης:

- $H_3[PW_{12}O_{40}]$ -PMMA 5-5% (w/w σε PGMEA)
- $(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}]$ -PMMA 7.8-5% (w/w σε EL που περιέχει 20% w/w μεθανόλη)
- $(Bu_4N)_3[PW_{12}O_{40}]$ -PMMA 10-5% (w/w σε CHN)

Χρησιμοποιώντας τα μόρια αυτά, αναμένεται να αλλάξει το είδος του ευκίνητου ιόντος κατά την διάσταση του μορίου μέσα στη μήτρα του πολυμερούς. Για το μόριο $H_3[PW_{12}O_{40}]$ το ευκίνητο κατιόν κατά την διάσταση αναμένεται να είναι το πρωτόνιο H^+ , για το μόριο $(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}]$ το κατιόν αμμωνίου NH_4^+ , ενώ για το μόριο $(Bu_4N)_3[PW_{12}O_{40}]$ το κατιόν του τετραβουτυλοαμμωνίου Bu_4N^+ (όπου $n-Bu$ η κανονική τετραβουτυλοομάδα $-n-C_4H_9$) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



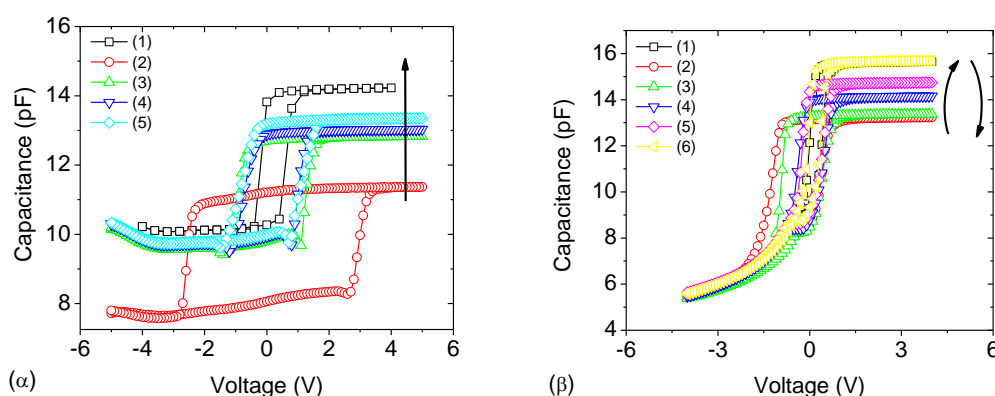
Σ' όλες τις περιπτώσεις θεωρούμε ότι η διάσταση των οξέων ή αλάτων POMs προχωράει μέχρι το πρώτο στάδιο, διότι βρίσκονται μέσα σε περιβάλλον χαμηλής βασικότητας όπως είναι η πολυμερική μήτρα PMMA¹. Στο σχήμα 3α φαίνεται το μεγάλο παράθυρο υστέρησης που παρουσιάζει το ηλεκτρολύτης με τα μόρια $H_3[PW_{12}O_{40}]$. Συνδυασμένα, τα πειραματικά ευρήματα του σχήματος 3 αποτελούν μια ακόμη ένδειξη ότι τα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη που βασίζεται στην πολυμερική μήτρα PMMA με διεσπαρμένα μόρια $H_3[PW_{12}O_{40}]$, οφείλονται σε κίνηση πρωτονίων H^+ .

4.1.4 Ευαισθησία των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών κατά την έκθεσή τους σε περιβάλλον υγρασίας

Δεδομένων των ισχυρών ενδείξεων από τα πειράματα των προηγούμενων παραγράφων για φαινόμενα πρωτονικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη POM/PMMA, κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στις C-V χαρακτηριστικές των πυκνωτών. Όπως θα μελετηθεί εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο (βλέπε 5.3), η πρωτονική αγωγιμότητα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην υγρασία του περιβάλλοντος. Μάλιστα τα μόρια νερού ενισχύουν την πρωτονική

αγωγιμότητα (και την ευκινησία) προσφέροντας επιπλέον βασικές θέσεις στα πρωτόνια, αυξάνοντας ταυτόχρονα το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου μέσα στην πολυμερική μήτρα. Για το λόγο αυτό, η υγρασία αναμένεται να έχει άμεσα παρατηρήσιμες συνέπειες στις $C-V$ χαρακτηριστικές των πυκνωτών.

Στο σχήμα 4 φαίνεται μια σειρά απλών πειραμάτων που υποστηρίζουν ξανά την ύπαρξη πρωτονικής αγωγιμότητας μέσα στον ηλεκτρολύτη. Η καμπύλη (1) του σχήματος 4α είναι μια $C-V$ ενός πυκνωτή ο οποίος έχει μείνει εκτεθειμένος σε υγρασία του περιβάλλοντος (~ 55% RH) για αρκετές ημέρες και έχει κορεστεί με την υγρασία του περιβάλλοντος. Η καμπύλη (2) του ίδιου σχήματος ελήφθη ακριβώς μετά από μια θερμική ανόπτηση του πυκνωτή στους 115 °C για μια ώρα. Η καμπύλη (3) ελήφθη έπειτα από τη φύλαξη του δείγματος σε θάλαμο κενού για 3 ημέρες. Η καμπύλη (4) ελήφθη 35 λεπτά μετά την (3), ενώ η (5) 50 λεπτά μετά την (4).



Σχήμα 4. (α) (1) $C-V$ χαρακτηριστική ‘υγρού’ πυκνωτή. (2) $C-V$ μετά από θερμική ανόπτηση του πυκνωτή τους 115 °C για μια ώρα. (3) Ελήφθη μετά από διατήρηση του δείγματος σε θάλαμο κενού για 3 ημέρες. (4) Ελήφθη 35 λεπτά μετά την (3) και (5) 50 λεπτά μετά την (4). **(β)** (1) $C-V$ ‘ξηρού’ πυκνωτή. (2) $C-V$ μετά από θερμική ανόπτηση του πυκνωτή τους 115 °C για μια ώρα. (3) Ελήφθη μετά από διατήρηση του δείγματος σε θάλαμο κενού για 3 ημέρες με silica gel. (4) Ελήφθη 180 λεπτά μετά την (3). (5) Ελήφθη 240 λεπτά μετά την (4) και (6) ελήφθη 1300 λεπτά μετά την (5).

Οι καμπύλες του ‘ξηρού’ δείγματος έχουν χαμηλότερη χωρητικότητα από αυτές του ‘υγρού’. Η συμπεριφορά αυτή ενδέχεται να οφείλεται σε δυο παράγοντες: (α) απορροφώντας υγρασία, το φιλμ διογκώνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται η χωρητικότητα του πυκνωτή και (β) η υγρασία αυξάνει την διηλεκτρική σταθερά του φιλμ (δεδομένης της διηλεκτρικής σταθεράς του νερού, $\epsilon_{\text{νερού}}=80.1$ στους 300 K). Λαμβάνοντας την σχέση της χωρητικότητας C_{acc} του πυκνωτή στην περιοχή της συσσώρευσης²:

$$C_{acc} = \epsilon_{diel} \frac{A}{d}$$

όπου ϵ_{diel} η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού (στην περίπτωση μας αποτελείται από την ανεξάρτητη από την υγρασία, διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου και την εξαρτώμενη από την υγρασία διηλεκτρική σταθερά του ηλεκτρολύτη), A το εμβαδό του πυκνωτή και d το πάχος του διηλεκτρικού.

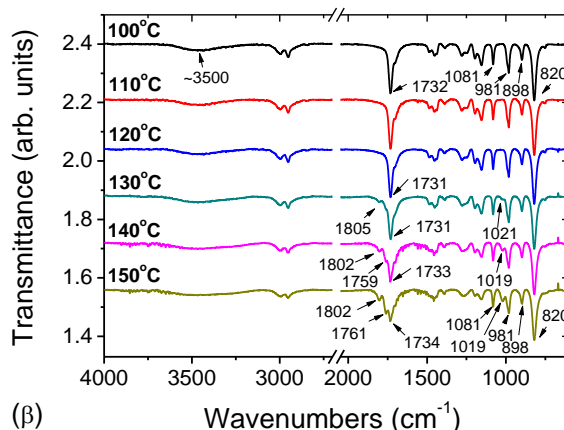
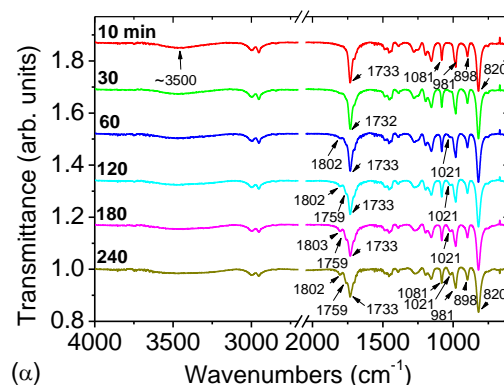
Αν ίσχυε η πρώτη παραδοχή της διόγκωσης του φιλμ, θα έπρεπε καθώς αυτό απορροφά υγρασία από το περιβάλλον να μειώνεται η μετρούμενη χωρητικότητα. Για το λόγο αυτό, η πρώτη παραδοχή θεωρείται άτοπη. Στην πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει είναι ότι με την απορρόφηση υγρασίας από το φιλμ, να παρατηρείται μια αύξηση της μετρούμενης χωρητικότητας λόγω της διηλεκτρικής σταθεράς του νερού. Από την ίδια γραφική φαίνεται επίσης και η μείωση της υστέρησης καθώς το φιλμ απορροφά υγρασία. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με την ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας με την απορρόφηση της υγρασίας (βλέπε και 5.3). Το φαινόμενο του περιορισμού της υστέρησης συναντάται και κατά την αύξηση της θερμοκρασίας (στη διάρκεια της μέτρησης $C-V$) όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικά στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Στο σχήμα 4β έχει διεξαχθεί ένα παρόμοιο πείραμα. Η καμπύλη (1) αντιστοιχεί σε μια μέτρηση ενός 'υγρού' δείγματος. Η καμπύλη (2) αντιστοιχεί σε μια μέτρηση του ίδιου δείγματος έπειτα από θερμική ανόπτηση στους 115 °C για 30 λεπτά. Η (3) ελήφθη μετά από φύλαξη του δείγματος για 3 ημέρες σε περιβάλλον κενού με ταυτόχρονη ύπαρξη μέσα στο θάλαμο μικρής ποσότητας silica gel (το οποίο έχει την ικανότητα απορρόφησης της υγρασίας). Παρατηρούμε ότι σε αυτή τη περίπτωση η καμπύλη ακόμη και μετά από 3 ημέρες είναι ακριβώς η ίδια. Η (4) ελήφθη 180 λεπτά μετά την (3), η (5) 240 λεπτά μετά την (4) και τέλος η (6) 1300 λεπτά μετά την (5). Η καμπύλη (6) επιστρέφει ακριβώς στην αρχική 'υγρή' της μορφή. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι το φαινόμενο αυτό είναι εντελώς επαναλήψιμο και οφείλεται καθαρά στην απορρόφηση υγρασίας από το φιλμ του ηλεκτρολύτη.

4.1.5 Θερμική κατεργασία των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών

Η θερμική ανόπτηση (115 °C, 1 h) του υμενίου που αναφέρθηκε παραπάνω, έχει σαν σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας από το υμένιο του ηλεκτρολύτη και δεν οδηγεί σε οποιαδήποτε αξιοσημείωτη φυσικοχημική μεταβολή του λόγω αντιδράσεων κατάλυσης από οξέα ή αντίδρασης οξειδοαναγωγής¹. Αυτό επιβεβαιώνεται και μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) ακτινοβολίας όπως φαίνεται και στο σχήμα 5. Στο σχήμα 5α φαίνεται το φάσμα FTIR μετά από θερμική κατεργασία του υμενίου POM/PMMA στους 120 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Στο σχήμα 5β φαίνεται το φάσμα FTIR μετά από θερμική κατεργασία του υμενίου POM/PMMA σε διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο 5 min.

Από το σχήμα 5β φαίνεται από το φάσμα ότι για θερμοκρασίες $T \leq 120$ °C, δεν παρατηρούνται ουσιαστικές αλλαγές στο φάσμα. Έτσι η ανόπτηση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 120 °C για 5 min δεν επιφέρουν κάποια ουσιαστική χημική μεταβολή του υμενίου. Αντιθέτως για θερμοκρασίες $T > 120$ °C παρατηρούνται μεταβολές στις κορυφές του φάσματος που σχετίζονται με την μήτρα του *PMMA*. Οι μεταβολές αυτές του φάσματος φαίνονται να οφείλονται σε αντιδράσεις όξινης υδρόλυσης του *PMMA* (παρουσία απορροφώμενης από το περιβάλλον, υγρασίας) και στην συνέχεια αφυδάτωση του σχηματισθέντος πολυμεθακρυλικού οξέος σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι μεταβολές των κορυφών που οδηγούν στο παραπάνω συμπέρασμα είναι οι εξής:



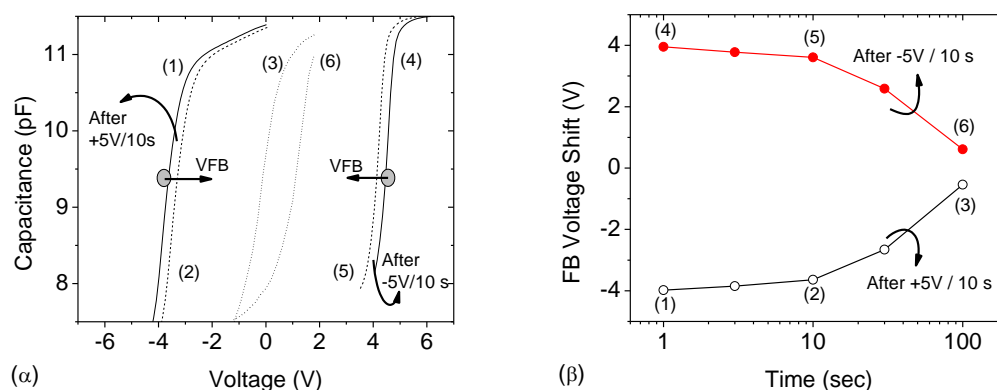
Σχήμα 5. Φάσματα FTIR μετά από θερμική κατεργασία υμενίων *POM/PMMA*. **(α)** Θερμική κατεργασία του υμενίου *POM/PMMA* στους 120 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. **(β)** Θερμική κατεργασία του υμενίου *POM/PMMA* σε διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο 5 min.

- Μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής του C=O στα 1732 cm^{-1} λόγω της υδρόλυσης του *PMMA* και ταυτόχρονη αύξηση δύο κορυφών του C=O στα 1802 και 1761 cm^{-1} οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του ανυδρίτη.
- Μείωση της κορυφής του O-H στα 3500 cm^{-1} λόγω της αφυδάτωσης του πολυμεθακρυλικού οξέος.

Ομοίως στο σχήμα 5α δεν παρατηρούνται ουσιαστικές μεταβολές στις κορυφές του φάσματος για χρόνους θερμικής κατεργασίας $t < 60$ min σε θερμοκρασία 120 °C. Για το λόγο αυτόν στην παρούσα διατριβή συνήθως χρησιμοποιείται η θερμική κατεργασία του υμενίου POM/PMMA σε θερμοκρασία 115 °C για χρόνο > 60 min.

4.1.6 Πτητικά φαινόμενα σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες MEOS

Ο διαχωρισμός ιόντων μέσα στο υμένιο POM/PMMA του ηλεκτρολυτικού πυκνωτή έχει πτητικό χαρακτήρα. Έτσι πολώνοντας τον πυκνωτή με μια εξωτερική τάση, δημιουργείται ένας διαχωρισμός φορτίων λόγω της διάστασης των μορίων POM (σύμφωνα με την αντίδραση (A4) του κεφαλαίου 2). Έτσι παρατηρείται συσσώρευση κατιόντων H^+ και ανιόντων $H_2[PW_{12}O_{40}]^-$ στις διεπιφάνειες του ηλεκτρολύτη. Με την αφαίρεση όμως της εξωτερικής τάσης, τα αντίθετα αυτά φορτία επανασυνδέονται δημιουργώντας ξανά ένα ουδέτερο διηλεκτρικό σε όλη την έκταση του χωρίς κάποια κατανομή φορτίου. Στο σχήμα 6 φαίνεται η κατάσταση αυτή από τις χαρακτηριστικές C-V. Αρχικά ο ηλεκτρολυτικός πυκνωτής πολώνεται σε μια τάση $V = -5$ V για χρόνο 10 sec οπότε η τάση V_{FB} της χαρακτηριστική C-V (σχήμα 6α) μετακινείται προς τα δεξιά κατά $V_{FB} = +4$ V περίπου όπως φαίνεται και από το βασικό σχήμα. Στη συνέχεια αφαιρείται η εξωτερική τάση και μετράται σε τακτά χρονικά διαστήματα (μέσα σε χρόνο 100 sec περίπου) η C-V όπως φαίνεται και στο ένθετο σχήμα. Μέσα σε 100 sec η τάση V_{FB} έχει επιστρέψει στην αρχική της τιμή, $V_{FB} \sim 0$, αποδεικνύοντας ότι το φαινόμενο είναι πτητικού χαρακτήρα.



Σχήμα 6. (α) C-V χαρακτηριστική του πυκνωτή μετά από πόλωση του δείγματος για $+5V / 10$ sec και $-5V / 1$ sec **(β)** Μεταβολή της τάσης (V_{FB}) συναρτήσει του χρόνου αναμονής μετά την πόλωση του δείγματος για τάσεις -5 V και $+5$ V για 10 sec. Οι τιμές ολίσθησης της τάσης V_{FB} έχουν εξαχθεί από την χαρακτηριστική C-V του σχήματος (α)³. Στα σχήματα υπάρχει η αντιστοίχιση: (1) 1 sec μετά από αφαίρεση της τάσης $+5V / 10$ sec, (2) 10 sec μετά από αφαίρεση της τάσης $+5V / 10$ sec και (3) 100 sec μετά από αφαίρεση της τάσης $+5V / 10$ sec. (4) 1 sec μετά από αφαίρεση της τάσης $-5V / 10$ sec, (2) 10 sec μετά από αφαίρεση της τάσης $-5V / 10$ sec και (3) 100 sec μετά από αφαίρεση της τάσης $-5V / 10$ sec.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει κανείς πολώνοντας τον ηλεκτρολύτη με την αντίθετη τάση $V=+5$ V για χρόνο 10 sec. Στην περίπτωση αυτή, η τάση V_{FB} ολισθαίνει προς τα αριστερά, δηλαδή κατά $V_{FB}=-4$ V περίπου. Αφαιρώντας την εξωτερική τάση ξανά παρατηρείται ότι σε 100 sec περίπου η τάση V_{FB} έχει επανέλθει στην αρχική της τιμή. Η υστέρηση και στις δυο περιπτώσεις πόλωσης (θετικές και αρνητικές τιμές) αποδεικνύεται ότι είναι ένα πτητικό φαινόμενο και παύει να υπάρχει, ορισμένο χρόνο μετά από την αφαίρεση της εξωτερικής τάσης (~100 sec). Μετά το πέρας αυτού του χρόνου το ηλεκτρολυτικό στρώμα του πυκνωτή δεν έχει κάποια κατανομή φορτίου.

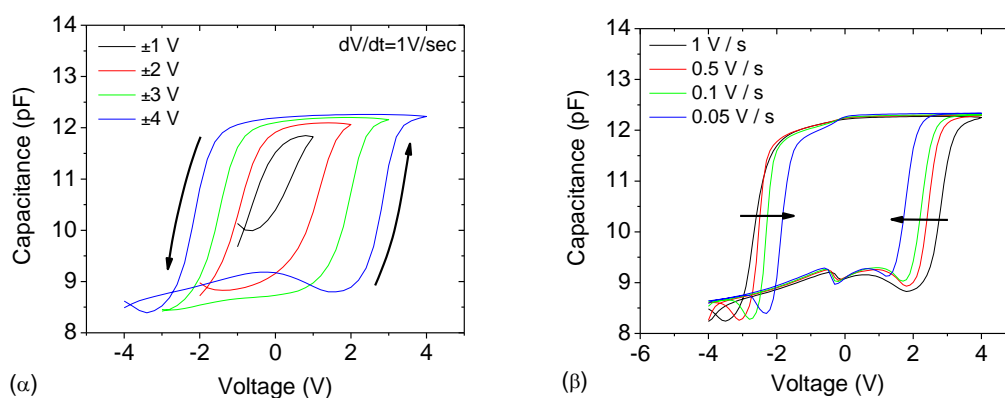
Η συμπεριφορά αυτή, αποτελεί μια ακόμη ένδειξη ότι τα φαινόμενα υστέρησης είναι φαινόμενα όπου στο ενεργό στρώμα δεν παρατηρούνται μόνιμες αντιδράσεις μεταξύ των όξινων μορίων *POM* και της πολυμερικής μήτρας του *PMMA* (ή/ και στις διεπιφάνειες). Έτσι, η υστέρηση αποδεικνύει ότι τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς είναι πτητικά στην φύση τους, χωρίς την ένδειξη οποιασδήποτε μόνιμης μεταβολής της κατανομής του ιοντικού φορτίου μέσα στον ηλεκτρολύτη.

4.2 Χαρακτηριστικές Χωρητικότητας – Τάσης πυκνωτών τύπου MEOS

Στο τμήμα 4.1 περιγράφηκαν τα φαινόμενα υστέρησης των πυκνωτών *MEOS*. Τα φαινόμενα αυτά οφείλονται στη μεταβολή της κατανομής του ιοντικού φορτίου μέσα στον ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* με την σάρωση των τάσεων σε μια μέτρηση Χωρητικότητας – Τάσης και η φύση τους είναι ‘πτητική’. Στις επόμενες παραγράφους (4.2, 4.3) παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα της υστέρησης σε σχέση με τον ρυθμό σάρωσης των τάσεων και το πάχος του λεπτού οξειδίου της πύλης της δομής *MEOS*. Όπως θα περιγραφεί, τόσο ο ρυθμός σάρωσης όσο και το πάχος του λεπτού οξειδίου επηρεάζουν άμεσα τα φαινόμενα υστέρησης των πυκνωτών *MEOS*.

Στο ξεκίνημα της διατριβής οι πυκνωτές *MEOS* κατασκευάζονταν χρησιμοποιώντας τις συνθήκες που έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 3, αναπτύσσοντας πάνω από τον ημιαγωγό του πυριτίου, λεπτό θερμικό οξείδιο πάχους $t_{ox}=3.5$ nm. Το πάχος του ηλεκτρολυτικού υμενίου πάνω στον πυκνωτή προσδιορίστηκε με μετρήσεις προφίλομετρίας γύρω στα 280 nm. Το υμένιο παρασκευάστηκε με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η αναλογία βαρών των μορίων *POM* προς το πολυμερές *PMMA* να είναι ίση. Έτσι παρασκευάστηκε 5%/5% w/w *POM/PMMA* σε διάλυμα PGMEA (πολυαιθυλενογλυκόλης). Οι χαρακτηριστικές C-V για κλιμακούμενη κυκλική σάρωση των τάσεων (για παράδειγμα $-1V \rightarrow +1V \rightarrow -1V$, $-2V \rightarrow +2V \rightarrow -2V$ κτλ) φαίνεται στο σχήμα 7α. Στις μετρήσεις αυτές διατηρήθηκε ένας σταθερός ρυθμός σάρωσης των τάσεων και ίσος με $dV/dt=1V/sec$. Καθώς αυξάνει το επίπεδο της κυκλικής σάρωσης των τάσεων, δημιουργείται μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα φορτίου στις διεπιφάνειες του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την αύξηση

της ολίσθησης της τάσης V_{FB} καθώς αυξάνει το επίπεδο της κλιμακούμενης τάσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του παραθύρου υστέρησης.



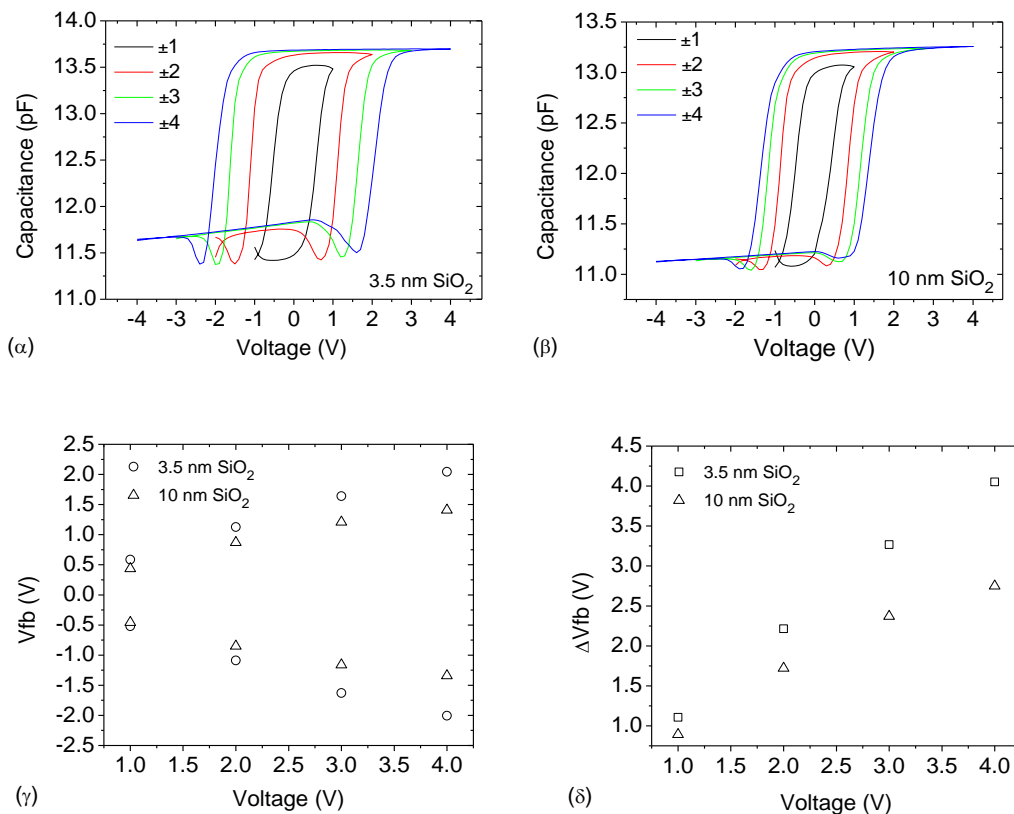
Σχήμα 7. Χαρακτηριστικές C-V για (α) κλιμάκωση της κυκλικής σάρωσης των τάσεων και (β) για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης των τάσεων ($dV/dt=1$ V/sec ως 0.05 V/sec).

Στο σχήμα 7β διατηρείται σταθερό το επίπεδο κυκλικής σάρωσης των τάσεων ($-4V \rightarrow +4V \rightarrow -4V$), ενώ μεταβάλλεται ο ρυθμός σάρωσης της τάσης ($dV/dt=1$ V/sec ως 0.05 V/sec). Από το ίδιο σχήμα παρατηρείται ότι καθώς ο ρυθμός σάρωσης των τάσεων γίνεται πιο αργός, το παράθυρο υστέρησης μειώνεται. Η συμπεριφορά αυτή είναι λογική, διότι καθώς ο ρυθμός σάρωσης των τάσεων μειώνεται και πηγαίνοντας για παράδειγμα από την περιοχή την αναστροφής (αρνητικές τιμές τάσεων) στην περιοχή της συσσώρευσης (θετικές τιμές τάσεων), δίνεται αρκετός χρόνος στα ιόντα του ηλεκτρολύτη να ανταποκριθούν στην μεταβολή της τάσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μετά από κάθε αλλαγή της τάσης (πχ από τα -2.5 στα -2.4 V) τα ιόντα να τείνουν να περάσουν από μια σταθερή κατάσταση πόλωσης σε μια άλλη. Ιδανικά για εξαιρετικά αργούς ρυθμούς πόλωσης της τάσης κατά τους οποίους τα ιόντα έχουν αρκετό χρόνο να ανταποκριθούν πλήρως στις αλλαγές της, η υστέρηση αναμένεται να εξαφανίζεται. Ένα ανάλογο αποτέλεσμα παρουσιάζεται σε επόμενη παράγραφο στην οποία μελετάται η υστέρηση της C-V χαρακτηριστικής συναρτήσεως της θερμοκρασίας μέτρησης. Σε εκείνη την περίπτωση, με την άνοδο της θερμοκρασίας τα ιοντικά φαινόμενα μεταφοράς να γίνονται αρκετά γρήγορα με αποτέλεσμα να ακολουθούν το ρυθμό μεταβολής της τάσης και η υστέρηση της C-V μειώνεται.

4.3 Επίδραση του πάχους του λεπτού οξειδίου

Όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο, αρχικά είχε επιλεγεί η ανάπτυξη θερμικού οξειδίου στον ημιαγωγό του πυριτίου, αρκετά λεπτού πάχους ($t_{ox}=3.5$ nm). Γρήγορα όμως έγινε αντιληπτό ότι το λεπτού πάχους οξείδιο αυτό, παρουσίαζε προβλήματα. Το βασικότερο πρόβλημα είναι αυτό του αυξημένου ρεύματος διαρροής που παρουσιάζει ο πυκνωτής κατά τη λειτουργία του⁴. Το φαινόμενο της διαρροής ηλεκτρονικού ρεύματος είναι ανεπιθύμητο, ιδιαίτερα κατά

τις μετρήσεις μεταβατικών ρευμάτων συναρτήσει του χρόνου. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται για την ανίχνευση του μεταβατικού ρεύματος, λόγω των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς και των διεπιφανειακών φαινομένων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις μεταβατικού ρεύματος $I(t)$, όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 2, αποτελούν το βασικό εργαλείο για τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων. Η ύπαρξη ενός επιπλέον κομματιού αγωγιμότητας (λόγω του ρεύματος διαρροής) εισέρχεται απευθείας στη μέτρηση του ρεύματος, κάνοντας δύσκολο τον διαχωρισμό του ηλεκτρονικού από το ιοντικό μέρος του ρεύματος. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε κατά την κατασκευή του πυκνωτή η ανάπτυξη ενός παχύτερου οξειδίου ($t_{ox}=10$ nm). Στο σχήμα 8α και β φαίνονται οι $C-V$ χαρακτηριστικές για κυκλική σάρωση των τάσεων σε δυο παρόμοιους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές *MEOS* με διαφορετικά πάχη οξειδίων ($t_{ox}=3.5, 10$ nm). Το πάχος του ηλεκτρολύτη είναι παρόμοιο και στις δυο περιπτώσεις και ίσο με 280 nm. Από τις $C-V$ των σχημάτων 8α και β είναι δυνατόν να εξαχθεί η τάση V_{FB} που αντιστοιχεί σε κάθε κυκλική σάρωση των τάσεων (πχ $\pm 1V$) και σχεδιάζεται στο σχήμα 8γ. Στο σχήμα 8δ παρουσιάζεται το παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} για κάθε κυκλική σάρωση των τάσεων.

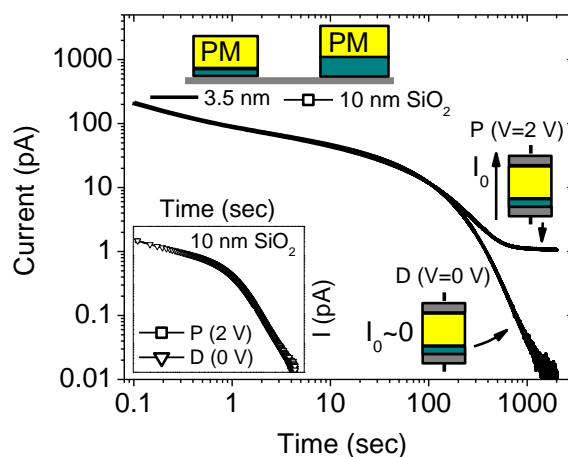


Σχήμα 8. $C-V$ χαρακτηριστική για κυκλική σάρωση των τάσεων στην περίπτωση οξειδίου **(α)** πάχους 3.5 nm και **(β)** πάχους 10 nm. **(γ)** Ολίσθηση της τάσης V_{FB} συναρτήσει της κυκλικής σάρωσης των τάσεων όπως προκύπτει από τις γραφικές (α) και (β). **(δ)** Παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} για κάθε κυκλική σάρωση των τάσεων.

Από αυτό το σχήμα φαίνεται καθαρά ότι καθώς αυξάνει το πάχος του οξειδίου, μειώνεται το παράθυρο της υστέρησης. Η υστέρηση που παρουσιάζει ο ηλεκτρολύτης στη $C-V$ χαρακτηριστική ανιχνεύεται μέσω των φορέων του ημιαγωγού. Η ανίχνευση αυτή επιτυγχάνεται διαμέσου του οξειδίου του πυριτίου. Όσο πιο λεπτό είναι το πάχος του οξειδίου τόσο πιο έντονη είναι η ανίχνευση της υστέρησης, λόγω της μικρότερης απόστασης μεταξύ υποστρώματος και διεπιφάνειας Electrolyte/SiO₂. Έτσι ο πυκνωτής με το λεπτότερο οξείδιο παρουσιάζει μεγαλύτερα παράθυρα μνήμης.

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό της γραφικής του σχήματος δγ είναι ότι και στις δυο περιπτώσεις των πυκνωτών, η ολίσθηση της τάσης V_{FB} είναι συμμετρική τόσο κατά τη δεξιά φορά ολίσθησης (θετικές τιμές V_{FB}) τόσο κατά την αριστερή φορά ολίσθησης (αρνητικές τιμές V_{FB}). Αυτή η συμμετρία φανερώνει ότι τόσο κατά την ορθή φορά σάρωσης της τάσης (από αρνητικές σε θετικές τιμές τάσεων), όσο και κατά την αρνητική φορά σάρωσης της τάσης (από θετικές σε αρνητικές τιμές τάσεων) το φορτίο στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/οξειδίου είναι πρακτικά ίσο σε απόλυτη τιμή. Έτσι το θετικό διεπιφανειακό φορτίο των πρωτονίων Q_{proton} (για αρνητικές τιμές τάσεων) είναι ίσο με το φορτίο των ανιόντων $H_2[PW_{12}O_{40}]^-$, Q_{anion} (για θετικές τιμές τάσεων).

Αν και για λεπτότερα πάχη οξειδίου, η ανίχνευση των ιοντικών φαινομένων ευνοείται, ωστόσο όμως υπάρχει κίνδυνος ταυτόχρονης ανίχνευσης ρεύματος ηλεκτρονικής αγωγιμότητας διαμέσου του λεπτού οξειδίου. Μια τέτοια κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 9. Στο σχήμα αυτό έχουν γίνει οι γραφικές παραστάσεις των μεταβατικών ρευμάτων $I(t)$ για διατάξεις MEOM διαφορετικού πάχους οξειδίου (3.5, 10 nm) εφαρμόζοντας τάση στο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος ίση με $V=2$ V (χαρακτηριστικές πόλωσης P) και αφαιρώντας την τάση πόλωσης (χαρακτηριστικές αποπόλωσης D).



Σχήμα 9. Μεταβατικό ρεύμα $I(t)$ πόλωσης (P) και αποπόλωσης (D) συναρτήσεως του χρόνου εφαρμόζοντας τάση $V=+2$ V στο ηλεκτρόδιο της πύλης για ηλεκτρολυτικό πυκνωτή με πάχος οξειδίου 3.5 και 10 nm.

Το επίπεδο του ρεύματος διαρροής είναι καθαρά μεγαλύτερο καθώς ο χρόνος πόλωσης αυξάνει στην περίπτωση του λεπτού οξειδίου. Το ρεύμα αυτό είναι ρεύμα ηλεκτρονικής αγωγιμότητας διαμέσου του λεπτού οξειδίου (~3.5 nm) όπως φαίνεται στο σχηματικό του πυκνωτή. Έτσι, με την εφαρμογή της θετικής τάσης οδηγούνται πρωτόνια στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη οξειδίου. Όπως είναι φυσικό το ρεύμα διαρροής αυτό δεν παρατηρείται κατά την αποπόλωση της διάταξης. Το φαινόμενο αυτό είναι έντονο στην περίπτωση του λεπτού οξειδίου, αφού είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι τα φαινόμενα σήραγγας (tunneling effects διαμέσου του ενεργειακού φραγμού του οξειδίου) αυξάνονται δραματικά σε πυκνωτές *MOS* (*Metal/Oxide/Semiconductor*) πολύ λεπτού πάχους οξειδίου (<4 nm)⁵⁻⁷. Στην περίπτωση του παχύτερου οξειδίου (~10 nm) και κάτω από τις ίδιες συνθήκες πόλωσης, δεν παρατηρείται ρεύμα διαρροής και οι χαρακτηριστικές πόλωση/αποπόλωσης είναι όμοιες. Θα πρέπει να τονιστεί ότι για τη μέτρηση των μεταβατικών ρευμάτων στην παρούσα διατριβή δεν χρησιμοποιήθηκαν εξολοκλήρου πολυμερικές διατάξεις, όπως πολυμερικά τρανζίστορ για την αποφυγή ηλεκτροχημικών διεργασιών μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του υποτιθέμενου πολυμερικού ημιαγωγού⁸⁻¹¹.

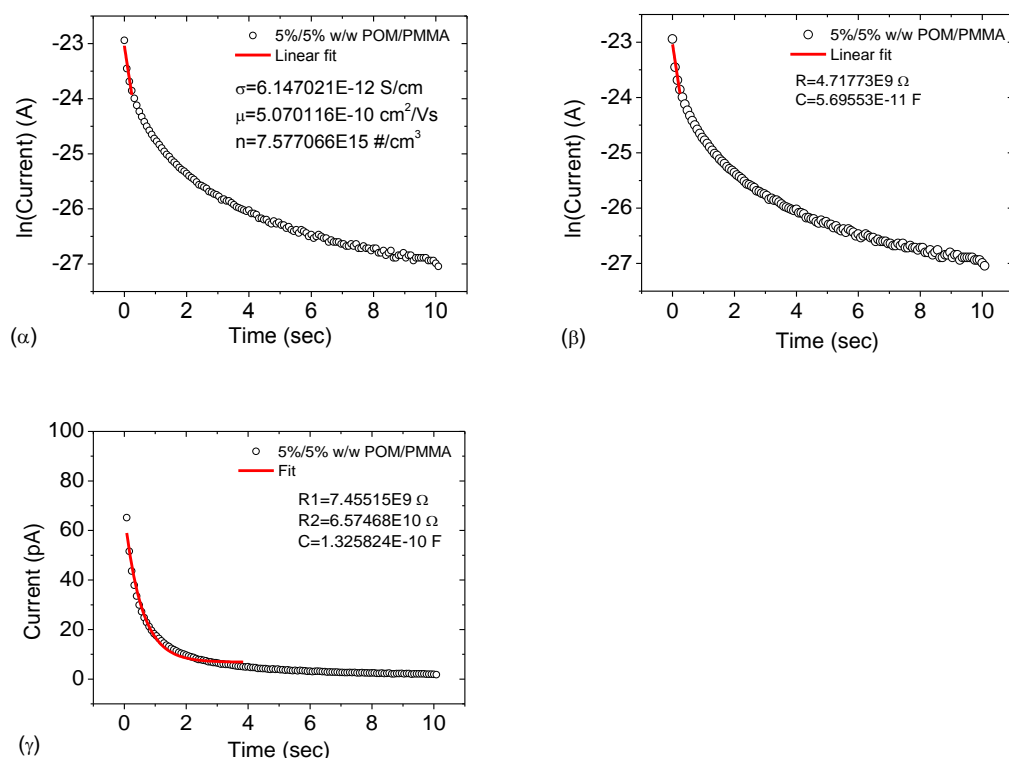
4.4 Μοντέλα της απόκρισης I-t

Αφού απομονώθηκε το ιοντικό ρεύμα από το ρεύμα διαρροής (ηλεκτρονικής φύσεως) με την χρήση του οξειδίου πύλης (~10 nm), στη συνέχεια προσδιορίστηκαν διάφορες παράμετροι από μετρήσεις του μεταβατικού ρεύματος I-t κάνοντας προσαρμογή στις χαρακτηριστικές I-t των σχέσεων (6), (42) και (56) του κεφαλαίου 3. Οι σχέσεις αυτές είναι δυνατή η εξαγωγή παραμέτρων που σχετίζονται με τα διεπιφανειακά φαινόμενα και τα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* (π.χ. ιοντική αγωγιμότητα σ , ευκινησία μ , διεπιφανειακή χωρητικότητα C_{dl}).

Η περιγραφή των σχέσεων καθώς επίσης και η φυσική σημασία κάθε μεγέθους έχει περιγραφεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 3. Από τις γραφικές 10α και β παρατηρούμε ότι, η γραφική του ρεύματος δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα ευδιάκριτη γραμμική περιοχή, οπότε η προσαρμογή με τις σχέσεις (6) και (12) του κεφαλαίου 3 ενδέχεται να παρουσιάζει προβλήματα.

Η σχέση (6) του ρεύματος $ITIC$ ¹²⁻¹³ προκύπτει υιοθετώντας ορισμένες παραδοχές. Έτσι, η σχέση αυτή περιγράφει την κίνηση ιόντων σε έναν ηλεκτρολύτη κατά τις αρχικές χρονικές στιγμές πόλωσης (ή και της αποπόλωσης) του, στις οποίες το εσωτερικό πεδίο λόγω του διαχωρισμού μεταξύ ανιόντων και κατιόντων δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα, δηλαδή χωρίς την ύπαρξη διεπιφανειακών φαινομένων. Η παραδοχή αυτή δεν ισχύει απόλυτα κατά την πόλωση του ηλεκτρολύτη. Η σχέση (42) αποτελεί τη μεταβατική απόκριση ενός απλοϊκού κυκλώματος RC. Το κύκλωμα αυτό

είναι το ανάλογο της διαδικασίας Debye σε επίπεδο ηλεκτρονικού κυκλώματος¹⁴⁻¹⁵. Η διαδικασία Debye όπως θα αναφερθεί λεπτομερέστερα παρακάτω, περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο πολώνονται/ αποπολώνονται δίπολα με την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Όπως θα περιγραφεί λεπτομερέστερα παρακάτω, μέσω της ανάλυσης Fourier, οι διαδικασίες πόλωσης/ αποπόλωσης του ηλεκτρολύτη δεν μπορούν να περιγραφούν σαν απλουστευμένες διαδικασίες τύπου Debye. Έτσι το απλουστευμένο κύκλωμα RC μπορεί μεν να έχει φυσικό νόημα για την ποιοτική περιγραφή πόλωσης/ αποπόλωσης του ηλεκτρολύτη, ωστόσο αποτυγχάνει στην ποσοτική περιγραφή της διαδικασίας. Το πιο σύνθετο κύκλωμα R_1R_2C της εξίσωσης (56) είναι περιπλοκότερο του απλού RC κυκλώματος διότι λαμβάνει υπ' όψιν εκτός από την αντίσταση του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη R_1 και την διεπιφανειακή αντίσταση R_2 , ωστόσο όμως αποτελείται από υπεραπλουστευμένα κυκλωματικά στοιχεία και δεν μπορεί να περιγράψει με λεπτομέρεια τους μηχανισμούς πόλωσης του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 10. Μεταβατικό ρεύμα $I-t$ του πυκνωτή εφαρμόζοντας τάση στο ηλεκτρόδιο της πύλης $V=0.5$ V. (α) Προσαρμογή της σχέσης (6) του κεφαλαίου 2 στη χαρακτηριστική $I-t$. (β) Προσαρμογή της σχέσης (42) του κεφαλαίου 2 στη χαρακτηριστική $I-t$. Προσαρμογή της σχέσης (56) στη χαρακτηριστική $I-t$. Στις γραφικές φαίνονται επίσης και οι παράμετροι όπως έχουν εξαχθεί από τις αντίστοιχες σχέσεις.

Γενικότερα όπως θα διαπιστωθεί και αργότερα και οι τρεις αυτές εξισώσεις [(6), (42), (56) του κεφαλαίου 3] αποτελούν μια προσέγγιση της πραγματικότητας διότι ο νόμος που διέπει την πόλωση ή αποπόλωση του ηλεκτρολύτη δεν

περιγράφεται από έναν ή δυο εκθετικούς όρους, αλλά από περισσότερους εκθετικούς όρους ή από λογαριθμικούς νόμους. Η συμπεριφορά αυτή θα περιγραφεί εκτενέστερα σε επόμενη παράγραφο. Έτσι τα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη περιγράφονται από εκθετικούς νόμους (power laws, universal laws) όπως και η γενικότερη κατηγορία των άμορφων υλικών¹⁵⁻¹⁸. Επίσης, όπως θα παρουσιαστεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο, η περιγραφή τόσο των διεπιφανειακών όσο και των φαινομένων μεταφοράς, απαιτεί στην πλειοψηφία των άμορφων ηλεκτρολυτών μη γραμμικά κυκλωματικά στοιχεία πέραν των κλασσικών αντιστάσεων R και πυκνωτών C . Τέτοια στοιχεία μπορεί να είναι αντιστάσεις με χαρακτηριστικές κατανομές¹⁹⁻²⁰ ή διάφορα ημιεμπειρικά στοιχεία όπως το CPE²¹⁻²² (constant phase element) Οι παραπάνω σχέσεις όμως είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σαν ένα γρήγορο εργαλείο εξαγωγής παραμέτρων που σχετίζονται με τα διεπιφανειακά φαινόμενα και τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη.

4.5 Διηλεκτρική φασματοσκοπία. Χώρος των συχνοτήτων και χώρος των χρόνων

Στο τμήμα 4.5, γίνεται μια μελέτη του ηλεκτρολύτη μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και σε αυτό των συχνοτήτων. Στην παρούσα εργασία, η φασματοσκοπία στο χώρο των συχνοτήτων χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη του ηλεκτρολύτη σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων (mHz-MHz), ενώ η φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη του ηλεκτρολύτη σε μεγάλους χρόνους απόκρισης ή ισοδύναμα σε μικρές συχνότητες (\sim sec – mins στον χώρο των χρόνων ή $<$ Hz στον χώρο των συχνοτήτων). Το σύνηθες εργαλείο για την μελέτη της απόκρισης διηλεκτρικών είναι η φασματοσκοπία στον χώρο των συχνοτήτων, αφού μεταβάλλοντας την συχνότητα του εναλλασσόμενου σήματος εισόδου είναι δυνατή η μελέτη του ηλεκτρολύτη σε ένα εύρος συχνοτήτων, ενώ συχνά είναι διακριτοί διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης (μικροσκοπική πόλωση, ιοντική αγωγιμότητα, διεπιφανειακά φαινόμενα)²³⁻²⁴. Όμως το πλεονέκτημα της αντίστοιχης μεθόδου στο χώρο των χρόνων βρίσκεται στις μετρήσεις χαμηλών συχνοτήτων ($<$ Hz). Σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων ($<$ Hz), οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων είναι λιγότερο χρονοβόρες από τις αντίστοιχες στο χώρο των συχνοτήτων, ενώ είναι κατάλληλες για τη μελέτη συστημάτων με αρκετά αργή απόκριση. Μελέτες στον χώρο των χρόνων είναι αρκετά εύκολο να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας απλές μετρητικές διατάξεις (πηγή τάσης και πικοαμπερόμετρο). Επίσης, είναι συχνά συμπληρωματικές με αυτές στο χώρο των συχνοτήτων, για μια πλήρη μελέτη ηλεκτρολυτών συστημάτων όπως θα το δούμε στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Πιο συγκεκριμένα έγινε μια ακριβής σύγκριση των τιμών όσον αφορά τα διηλεκτρικά μεγέθη όπως υπολογίζονται με τις διάφορες εξισώσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων του κεφαλαίου 3. Ουσιαστικά έγινε μια προσπάθεια σύγκρισης των μεγεθών που προκύπτουν από τη διηλεκτρική

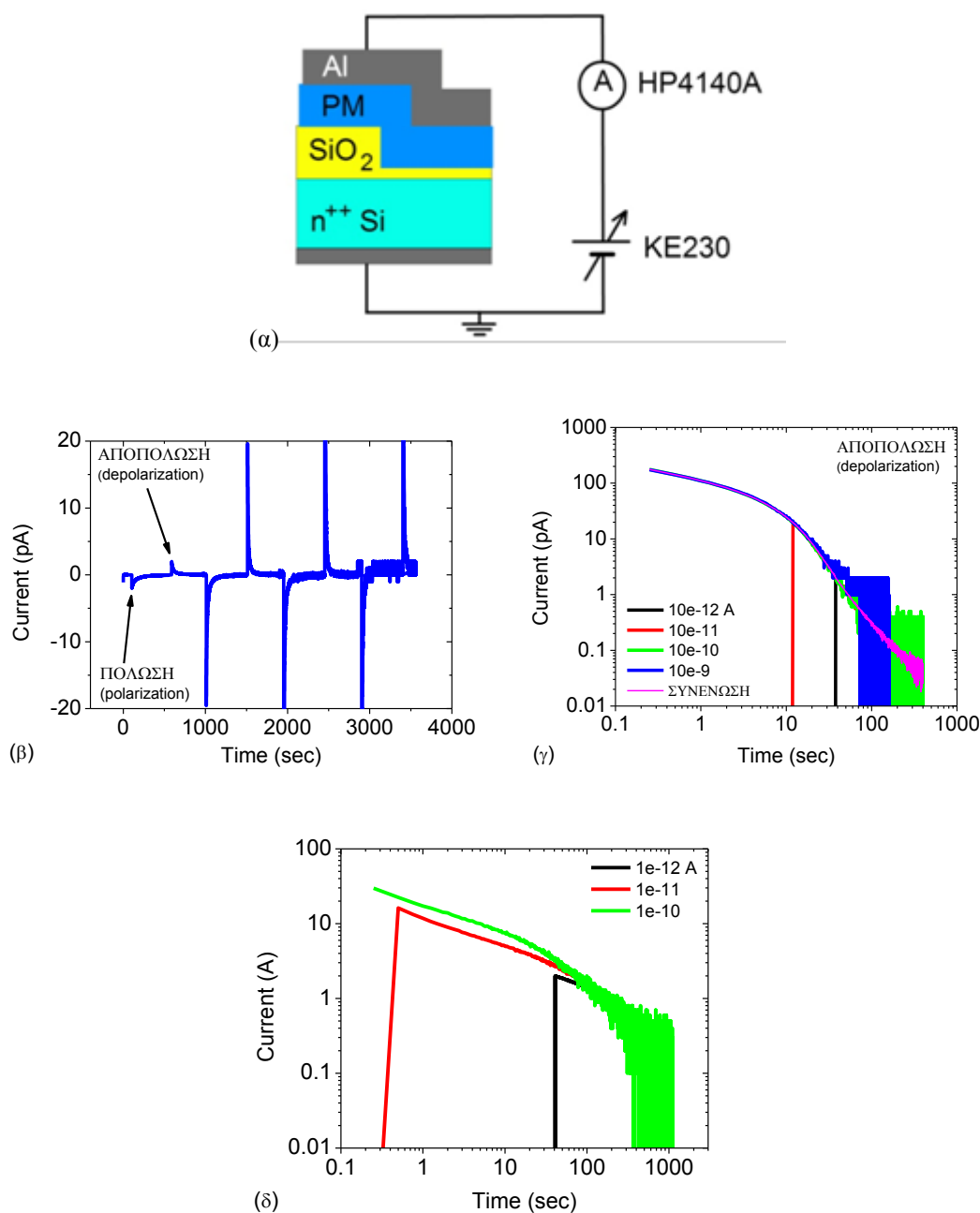
φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων και στο χώρο των συχνοτήτων. Επίσης έγινε μελέτη της γεωμετρίας των διατάξεων και το πως επηρεάζει το αποτέλεσμα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (π.χ. γραμμικότητα του συστήματος, ρεύμα διαρροής, εξωγενή παρασιτικά φαινόμενα, συμμετρικότητα των ηλεκτροδίων). Για συστήματα τα οποία παρουσιάζουν γραμμική διηλεκτρική απόκριση (γραμμικά συστήματα) σε μια εξωτερική διέγερση, η διηλεκτρική απόκριση στο χώρο των χρόνων συνδέεται με αυτήν στο χώρο των συχνοτήτων μέσω μετασχηματισμών Laplace και Fourier^{15, 25-26}. Για το λόγο αυτό, ελέγχθηκε σχολαστικά η γραμμικότητα του συστήματος στο χώρο των χρόνων. Η πλειοψηφία των μετρήσεων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μετρήσεις του ρεύματος επιλέχθηκε να γίνουν με μεγάλη ακρίβεια, εφαρμόζοντας μέθοδο μέτρησης των ρευμάτων πόλωσης ή αποπόλωσης σε διαφορετικές κλίμακες. Η μέθοδος αυτή περιγράφεται αναλυτικά στο παράρτημα της διατριβής. Πρακτικές λεπτομέρειες της φασματοσκοπίας και του τρόπου υλοποίησής της μέσω μέτρησης των μεταβατικών ρευμάτων $I(t)$ πόλωσης/αποπόλωσης, παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο της διατριβής, καθώς επίσης και στο αντίστοιχο τμήμα του κεφαλαίου 3.

4.5.1 Μετάβαση από το χώρο των χρόνων στο χώρο των συχνοτήτων

Εδώ παρουσιάζεται αναλυτικά η μετάβαση από το χώρο των χρόνων στο χώρο των συχνοτήτων με μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, μέσω αναλυτικού ή διακριτού μετασχηματισμού Fourier. Αποδεικνύεται πειραματικά ότι για ένα γραμμικό σύστημα οι δυο μέθοδοι είναι ισοδύναμες, καταλήγοντας σε παρόμοια αποτελέσματα.

Μετρήσεις μεταβατικών ρευμάτων χαμηλού επιπέδου του θορύβου

Στο σημείο αυτό, περιγράφεται αναλυτικά η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση μεταβατικών ρευμάτων (στο χώρο των χρόνων), ιδιαίτερα χαμηλού θορύβου. Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να μετρηθούν μεταβατικά ρεύματα της τάξεως των 10 fA ($1\text{fA}=10^{-15}\text{ A}$) και άνω. Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε το πικοαμπερόμετρο HP 4140B και η πηγή τάσης KE203, του εργαστηρίου ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής (ένα απλοποιημένο σχηματικό της μετρητικής διάταξης φαίνεται στο σχήμα 11α). Κατά τη διαδικασία της μέτρησης του μεταβατικού ρεύματος πόλωσης ή αποπόλωσης, εφαρμόζεται μια συνεχής τάση στο υπόστρωμα (και στη συνέχεια αφαιρείται), ενώ ταυτόχρονα μετράται το ρεύμα πόλωσης (αποπόλωσης) μέσω του ηλεκτροδίου της πύλης. Ομοίως με την αφαίρεση της τάσης (δηλαδή μετά από την πλήρη πόλωση του πυκνωτή), μετράται το ρεύμα αποπόλωσης μέσω του ηλεκτροδίου της πύλης.



Σχήμα 11. (α) Απλοποιημένο σχηματικό της μετρητικής διάταξης του μεταβατικού ρεύματος $I(t)$. (β) Μέτρηση των ρευμάτων πόλωσης/ αποπόλωσης πολλαπλών κλιμάκων του πικοαμπερομέτρου 4140A. (γ) Συνένωση των επιμέρους κλιμάκων σε μια συνολική απόκριση μέτρησης μεγάλου εύρους του ρεύματος. (δ) Η ολίσθηση των αποκρίσεων του ρεύματος κατά την μέτρησή τους σε διαφορετικές κλίμακες ρεύματος, όταν δεν εξασφαλίζονται σταθερές ή ελεγχόμενες συνθήκες του περιβάλλοντος μέτρησης, καθιστά αδύνατη την συνένωση των επιμέρους μετρήσεων ρεύματος σε μια συνολική απόκριση ρεύματος.

Ειδικά για τη μέτρηση ρευμάτων χαμηλού επιπέδου, επιλέχθηκε η μέτρηση του ρεύματος από το ηλεκτρόδιο της πύλης. Το ηλεκτρόδιο της πύλης έχει πολύ μικρότερο εμβαδό από το αντίστοιχο του υποστρώματος. Με τον τρόπο αυτόν, επιτυγχάνεται ο περιορισμός του θορύβου από το περιβάλλον. Επίσης για λόγους

περιορισμού του θορύβου από το περιβάλλον, για τη μέτρηση του ρεύματος πόλωσης / αποπόλωσης δεν χρησιμοποιήθηκαν καλώδια BNC τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων, αλλά καλώδια Triax τα οποία προσφέρουν την μέγιστη θωράκιση από το θόρυβο του περιβάλλοντος. Για τις μετρήσεις μεταβατικών ρευμάτων, απαιτείται η μέτρηση ρεύματος σε σταθερό χρονικό διάστημα $\Delta t \sim 0.1 \text{ sec}$. Το χρονικό αυτό διάστημα Δt πρέπει να είναι αρκετά μικρό (της τάξεως του msec για τις μετρούμενες διατάξεις στην παρούσα διατριβή), έτσι ώστε να καταγράφεται με επαρκή ακρίβεια η απόκριση του μεταβατικού ρεύματος. Η μέτρηση του ρεύματος σε κλίμακα ρεύματος (για παράδειγμα 10^{-12} A) του οργάνου HP 4140B, επιτρέπει την μέτρηση του ρεύματος από το δεδομένο επίπεδο, έως και 2 τάξεις μεγέθους παρακάτω. Έτσι, διατηρώντας σταθερή μια κλίμακα, δεν είναι δυνατή η μέτρηση του ρεύματος σε μεγάλο εύρος (π.χ. $10^{-8} - 10^{-14} \text{ A}$).

Για την αντιμετώπιση της δυσκολίας αυτής, μετράται κάθε φορά το ρεύμα πόλωσης και αποπόλωσης, για κάθε κλίμακα μέτρησης ξεχωριστά. Στην συνέχεια γίνεται η συνένωση των επιμέρους αποκρίσεων ρεύματος διαφορετικής κλίμακας μέτρησης, καταλήγοντας έτσι σε μια μέτρηση μεγάλης ακρίβειας η οποία καλύπτει τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους ρεύματος. Στο σχήμα 11β φαίνεται η διαδικασία μέτρησης των ρευμάτων πόλωσης/ αποπόλωσης πολλαπλών κλιμάκων και η εν συνεχεία συνένωση των επιμέρους κλιμάκων σε μια συνολική απόκριση μέτρησης μεγάλου εύρους του ρεύματος (σχήμα 11γ).

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η διαδικασία αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα, αφού συνολικά μια μέτρηση ρεύματος απαιτεί την μέτρηση δυο ή περισσότερων αποκρίσεων πόλωσης και αποπόλωσης σε διαφορετικές κλίμακες μέτρησης του οργάνου HP4140B. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εξασφαλιστούν σταθερές ή ελεγχόμενες συνθήκες του περιβάλλοντος μέτρησης (π.χ. θερμοκρασία ή σχετική υγρασία του περιβάλλοντος) κατά την διάρκεια της μέτρησης. Επιπλέον θα πρέπει να εξασφαλιστούν σταθερές συνθήκες όσων αφορά το υπό μέτρηση δείγμα. Για παράδειγμα σε μια αρκετά χρονοβόρα μέτρηση του ρεύματος, το υπό μέτρηση δείγμα ενδέχεται να απορροφήσει υγρασία από το περιβάλλον (σχήμα 11δ). Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται η ολίσθηση των αποκρίσεων του ρεύματος κατά τη μέτρηση τους σε διαφορετικές κλίμακες. Στο σχήμα 11δ φαίνεται μια μέτρηση στην οποία παρατηρείται ολίσθηση των αποκρίσεων ρεύματος στις διαφορετικές κλίμακες μέτρησης. Η ολίσθηση αυτή όπως είναι φυσιολογικό καθιστά αδύνατη τη συνένωση των επιμέρους μετρήσεων ρεύματος σε μια συνολική απόκριση ρεύματος. Θα πρέπει να σημειωθεί πως στη συνέχεια του κεφαλαίου, δείχθηκε πως εκθέτοντας ένα δείγμα υπό συνεχή ροή αζώτου είναι δυνατή η προστασία του από την υγρασία του περιβάλλοντος.

Η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη για ανίχνευση φαινομένων σε ιδιαίτερα χαμηλά ρεύματα (fA). Εφόσον δεν υπάρχει κάποια ένδειξη για φαινόμενα πόλωσης σε τόσο

χαμηλά επίπεδα ρεύματος, η μέθοδος αυτή προσθέτει απλώς μεγαλύτερη ακρίβεια κατά την μέτρηση και κατά συνέπεια μεγαλύτερη ακρίβεια κατά τον προσδιορισμό της διηλεκτρικής διαπερατότητας μέσω του μετασχηματισμού Fourier του ρεύματος.

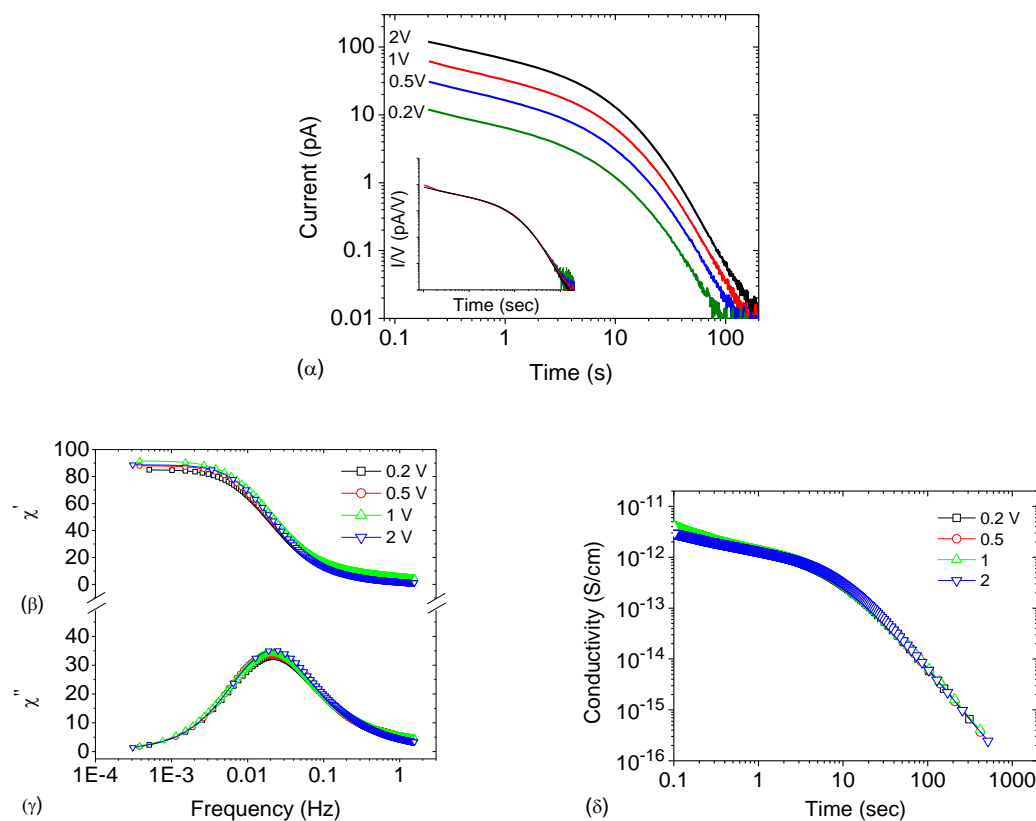
4.5.1.1 Γραμμικότητα του συστήματος

Οι μετρήσεις της παρούσας παραγράφου, έγιναν σε διατάξεις πυκνωτών τύπου *MEOM*. Εφαρμόζοντας μια εξωτερική τάση στα ηλεκτρόδια του πυκνωτή, τα πρωτόνια μετακινούνται μακροσκοπικά μέσα το υμένιο του ηλεκτρολύτη αφήνοντας πίσω τους ανιόντα $H_2[PW_{12}O_{40}]^-$, τα οποία λόγω μεγέθους θεωρείται ότι είναι ακίνητα. Η μέτρηση μεταβατικών ρευμάτων πόλωσης γίνεται σε διαφορετικές τάσεις ($V=0.2-2$ V) όπως φαίνεται στο σχήμα 12α, μετά από θερμική ανόπτηση του πυκνωτή στους $113^{\circ}C$ για 0.5 h. Σε γενικές γραμμές η μορφή του ρεύματος αποπόλωσης (σχήμα 12α) είναι ανεξάρτητη της εφαρμοζόμενης τάσης (βλέπε και μορφή των κανονικοποιημένων ρευμάτων του σχήματος 12α). Η γραμμικότητα αυτή του συστήματος επιτρέπει την μετάβαση από το χώρο των χρόνων σε αυτό των συχνοτήτων μέσω μετασχηματισμού Fourier με απόλυτη ασφάλεια, για εφαρμοζόμενες τάσεις έως και 2 V.

Στα σχήματα 12β και γ έχει υπολογιστεί το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\tilde{\chi}(\omega)$ μέσω του της προσέγγισης με άθροισμα διαδικασιών Debye (σχέση (23)) και του αναλυτικού μετασχηματισμού Fourier της εξίσωσης (24) του κεφαλαίου 3. Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 2, το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας είναι μια αδιάστατη ποσότητα η οποία εκφράζει όλους του μηχανισμούς αποθήκευσης ενέργειας μέσα στο διηλεκτρικό (στην περίπτωση της πόλωσης του διηλεκτρικού). Ομοίως, στην περίπτωση της αποπόλωσης εκφράζει όλους τους μηχανισμούς απελευθέρωσης ενέργειας από το διηλεκτρικό. Το φανταστικό μέρος της διαπερατότητας εκφράζει όλους εκείνους τους μηχανισμούς οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τις απώλειες του διηλεκτρικού.

Από το σχήμα 12β και γ φαίνεται ότι τόσο το πραγματικό, όσο και το φανταστικό μέρος της διαπερατότητας, έχουν την ίδια μορφή με την αύξηση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η μέτρηση του μεταβατικού ρεύματος πόλωσης, καθώς επίσης τόσο το πραγματικό, όσο και το φανταστικό μέρος της διαπερατότητας (όπως προκύπτουν από τον μετασχηματισμό Fourier των μεταβατικών ρευμάτων) είναι απόλυτα ελεγχόμενες μετρήσεις και ανεξάρτητες της εφαρμοζόμενης τάσης, αρκεί κανείς να περιοριστεί μέσα στα όρια γραμμικότητας του συστήματος. Η αγωγιμότητα $\sigma(t)$ του σχήματος 12δ όπως είναι φυσικό είναι ανεξάρτητη του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι μπορεί αυξάνοντας το εφαρμοζόμενο πεδίο να αυξάνει το ιοντικό ρεύμα λόγω της μετακίνησης μεγαλύτερης ποσότητας ιοντικού φορτίου,

ωστόσο όμως το πεδίο αυτό δεν προκαλεί κάποια μεταβολή όσων αφορά τους μηχανισμούς ιοντικής αγωγιμότητας.

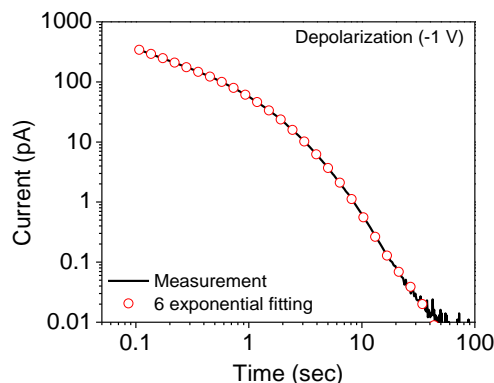


Σχήμα 12. Διηλεκτρική φασματοσκοπία στον χώρο των χρόνων. **(α)** Αποκρίσεις πόλωσης, σε διαφορετικές τάσεις ($V=0.2-2$ V). **Ένθετο:** Οι κανονικοποιημένες αποκρίσεις πόλωσης συμπίπτουν μεταξύ τους, γεγονός που αποδεικνύει τη γραμμικότητα του συστήματος. Υπολογισμός του **(β)** πραγματικού και **(γ)** φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\tilde{\chi}(\omega)$ μέσω του διακριτού μετασχηματισμού Fourier της εξίσωσης (41) του κεφαλαίου 3. **(δ)** Ιοντική αγωγιμότητα $\sigma(t)$ (με $\sigma(\omega)=\varepsilon_0\chi''(\omega)\cdot\omega$, με $\omega = 1/t$ και $\varepsilon''(\omega)=\chi''(\omega)$) όταν το ρεύμα διαρροής $\sigma_0=0$) του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου πόλωσης t .

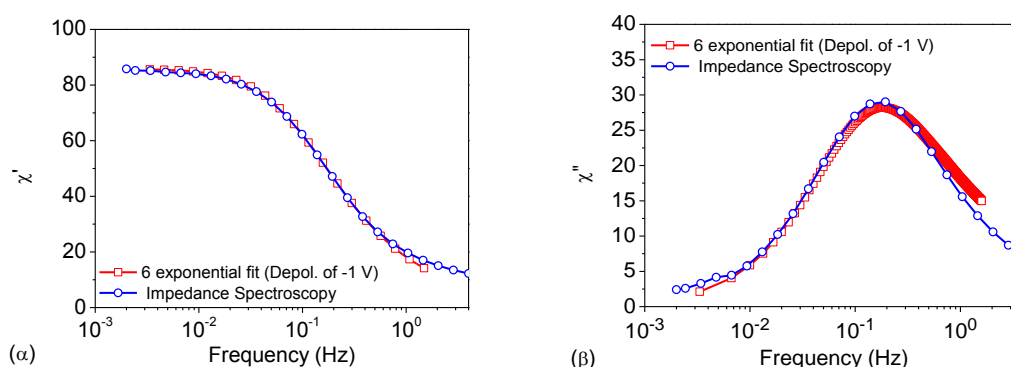
4.5.1.2 Αναλυτικές λύσεις μετασχηματισμού Fourier

Για τη μετάβαση από το χώρο των χρόνων, εδώ χρησιμοποιείται ένα άθροισμα όρων Debye, του οποίου ο μετασχηματισμός Fourier έχει αναλυτική λύση. Στο σχήμα 13 φαίνεται το μεταβατικό ρεύμα απόπτωσης $I-t$ (μετά από πλήρη πόλωση του ηλεκτρολύτη σε τάση -1 V), μετά από θερμική ανόπτωση του πυκνωτή τύπου *MEOM* στους 113⁰C για 15 min. Στο σχήμα 13α έχει γίνει η προσαρμογή της απόκρισης του ρεύματος χρησιμοποιώντας έξι εκθετικούς όρους σύμφωνα με την εξίσωση (23) του κεφαλαίου 3:

$$I(t) = \sum_{i=1}^6 A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$



Σχήμα 13. (α) Προσαρμογή της απόκρισης του ρεύματος αποπόλωσης (μετά από πλήρη πόλωση σε $V=-1$ V) χρησιμοποιώντας έξι εκθετικούς όρους σύμφωνα με την εξίσωση (23) του κεφαλαίου 3.



Σχήμα 14. (α) Πραγματικό μέρος χ' της διηλεκτρικής διαπερατότητας, **(β)** φανταστικό μέρος χ'' της διηλεκτρικής διαπερατότητας όπως προκύπτει από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των χρόνων, μετά από προσαρμογή της απόκρισης του ρεύματος αποπόλωσης (μετά από πλήρη πόλωση σε $V=-1$ V) χρησιμοποιώντας έξι εκθετικούς όρους σύμφωνα με τις εξισώσεις (23)-(24) του κεφαλαίου 3. Για λόγους σύγκρισης έχει σχεδιαστεί και η διηλεκτρική διαπερατότητα όπως προκύπτει από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των συχνοτήτων ($\chi'=\varepsilon'-\varepsilon_{inf}$). Η τιμή ε_{inf} (~ 4) έχει ληφθεί από την μέτρηση στο χώρο των συχνοτήτων.

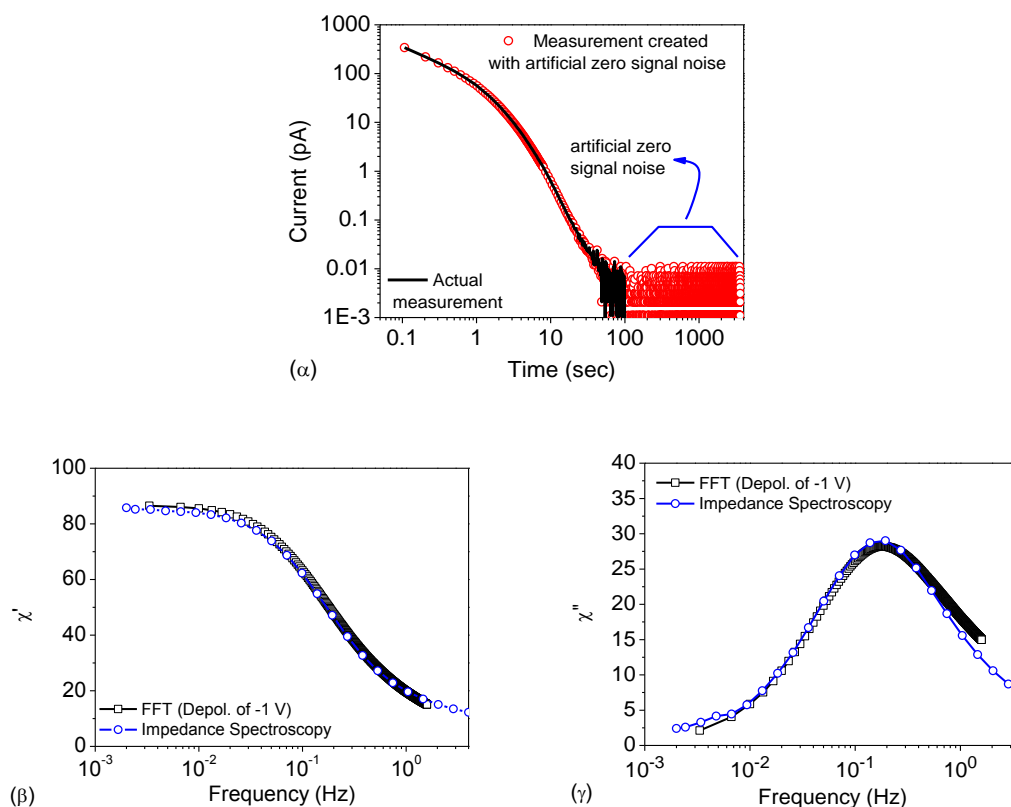
Στο σχήμα 14 έχει υπολογιστεί το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας όπως προκύπτει από την προσαρμογή του ρεύματος με εκθετικούς όρους σύμφωνα με τις εξισώσεις (23)-(24) του κεφαλαίου 3. Στο ίδιο σχήμα, για λόγους σύγκρισης έχει σχεδιαστεί και η σύνθετη διηλεκτρική διαπερατότητα όπως προκύπτει από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των συχνοτήτων, όπως πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Ηλεκτρονικής του ΤΕΙ Χανίων, μετά από ίδιες συνθήκες ανόπτησης. Από το σχήμα 14 φαίνεται ότι η

αναλυτική μέθοδος προσαρμογής εκθετικών συναρτήσεων της απόκρισης του ρεύματος είναι σε θέση να αναπαράγει παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά την ποσότητα χ' και χ'' συγκριτικά πάντα με την διηλεκτρική φασματοσκοπία στον χώρο των συχνοτήτων (με σφάλμα των απόλυτων τιμών <1%). Η μικρή αυτή απόκλιση οφείλεται σε φαινόμενα θερμικής ολίσθησης, αφού οι δυο αυτές μετρήσεις έγιναν σε διαφορετικά εργαστήρια.

4.5.1.3 Διακριτός μετασχηματισμός Fourier

Εδώ μελετάται η μετάβαση από το χώρο των χρόνων σε αυτό των συχνοτήτων μέσω διακριτού μετασχηματισμού Fourier. Όπως και παραπάνω, η μέτρηση έγινε μετά από θερμική ανόπτηση πυκνωτή τύπου *MEOM* στους 113 °C για 15 min. Κατά το διακριτό μετασχηματισμό Fourier μιας μη περιοδικής συνάρτησης (όπως αυτή του ρεύματος), ο αλγόριθμος FFT της εξίσωσης (22) του κεφαλαίου 3 επαναλαμβάνει την προς μετασχηματισμό μέτρηση μετατρέποντας την έτσι σε περιοδική. Λόγω της επανάληψης αυτής είναι πιθανή η εμφάνιση σφαλμάτων στα άκρα του διακριτού μετασχηματισμού²⁷. Κατά την επανάληψη του σήματος από τον αλγόριθμο, αυτός ενδέχεται εσφαλμένα να οδηγηθεί σε υπολογισμό αρμονικών οι οποίες αντιστοιχούν σε συχνότητα ίση με αυτή της επανάληψης της μέτρησης. Με άλλα λόγια όταν το φαινόμενο που μελετάται συμβαίνει σε χρόνους μετρήσιμους σε σχέση με το χρονικό διάστημα επανάληψης της μέτρησης, οι αρμονικές επανάληψης και του ίδιου του φαινομένου ενδέχεται να επικαλύπτονται. Έτσι το χρονικό διάστημα επανάληψης πρέπει να είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από τον πραγματικό χρόνο στο οποίο συμβαίνει το υπό μελέτη φαινόμενο. Για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων του FFT, δημιουργείται τεχνητά θόρυβος μηδενικού σήματος μετά το πέρας της πραγματικής μέτρησης (βλέπε σχήμα 15α). Με τον τρόπο αυτό, διαχωρίζονται εντελώς οι πραγματικές συχνότητες με αυτές που τεχνητά δημιουργούνται από την εφαρμογή του FFT. Θα πρέπει να τονιστεί ότι στον τελικό υπολογισμό του Fourier, λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο οι συχνότητες που αντιστοιχούν στο χρονικό διάστημα της πραγματικής μέτρησης.

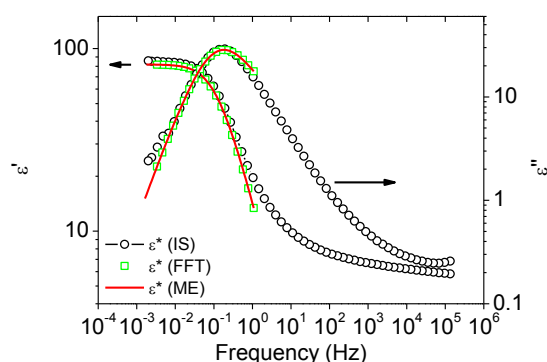
Στο σχήμα 15β και γ έχει υπολογιστεί το πραγματικό χ' και φανταστικό χ'' μέρος της διαπερατότητας όπως προκύπτει από διακριτό μετασχηματισμό Fourier της απόκρισης του ρεύματος αποπόλωσης μέσω της εξίσωσης (22) του κεφαλαίου 3 (μετά από πλήρη πόλωση του πυκνωτή υπό τάση -1V). Από το ίδιο σχήμα φαίνεται πως η μέθοδος αυτή είναι ικανή να αναπαράγει την αντίστοιχη μέτρηση στο χώρο των συχνοτήτων. Στη μέτρηση παρατηρείται όπως και προηγουμένως, μια μικρή ασυνέπεια όσον αφορά τις απόλυτες τιμές της διαπερατότητας.



Σχήμα 15. (α) (---) Πραγματική μέτρηση του ρεύματος αποπόλωσης. (○) Μέτρηση με τεχνητά δημιουργούμενο θόρυβο μηδενικού σήματος μετά το πέρας της πραγματικής μέτρησης. (β) Πραγματικό μέρος χ' της διηλεκτρικής διαπερατότητας, (γ) φανταστικό μέρος χ'' της διηλεκτρικής διαπερατότητας όπως προκύπτει από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των χρόνων, μετά από διακριτό μετασχηματισμό Fourier FFT απόκρισης του ρεύματος αποπόλωσης (μετά από πλήρη πόλωση σε $V=-1$ V) χρησιμοποιώντας την εξίσωση (22) του κεφαλαίου 3. Για λόγους σύγκρισης έχει σχεδιαστεί και η διηλεκτρική διαπερατότητα όπως προκύπτει από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των συχνοτήτων.

4.5.1.4 Σύγκριση μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Στο σχήμα 16 έχουν σχεδιαστεί αναλυτικά τα αποτελέσματα των διαφόρων μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων σε διατάξεις *MEOM*, καθώς επίσης και η σύγκρισή τους με την αντίστοιχη φασματοσκοπία στο χώρο των συχνοτήτων. Από το σχήμα 16 φαίνεται πως οι διαφορετικές μέθοδοι στο χώρο των χρόνων (μέσω μετασχηματισμού Fourier) είναι σε ικανές να αναπαράγουν το φάσμα στο χώρο των συχνοτήτων καθώς επίσης και την απόλυτη τιμή της κορυφής του φανταστικού μέρους χ'' , ενώ κάποια σφάλματα εμφανίζονται σε χαμηλές συχνότητες.



Σχήμα 16. Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας όπως προκύπτει από: (-○-, -□-) διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων, (---) τον διακριτό FFT μετασχηματισμό Fourier μέσω της εξίσωσης (41) του κεφαλαίου 3, (□) με προσέγγιση άθροίσματος διαδικασιών Debye, από τις εξισώσεις (42) και (43) του κεφαλαίου 3.

Όπως περιγράφηκε αναλυτικότερα και στις προηγούμενες παραγράφους, τα σφάλματα αυτά σχετίζονται: (α) με τη ποιότητα της προσαρμογής του ρεύματος στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται αναλυτικές λύσεις όπως αυτές των εξισώσεων (23) και (24) και (β) με τα αριθμητικά σφάλματα κατά την χρήση του διακριτού μετασχηματισμού Fourier της εξίσωσης (22), καθώς επίσης και τα διαφορετικά εργαστήρια στα οποία έγιναν οι μετρήσεις φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και τον χώρο των συχνοτήτων.

Η επιλογή της μεθόδου που πρέπει να ακολουθήσει κάποιος εξαρτάται από το φυσικό σύστημα που μετράται, αφού θα πρέπει να υπάρχει κάποιο φυσικό νόημα στις εξισώσεις προσαρμογής του ρεύματος. Σχετικά με τις παραπάνω μεθόδους, οι πιο ευέλικτοι τρόποι υπολογισμού των διηλεκτρικών συναρτήσεων είναι αυτός του διακριτού μετασχηματισμού Fourier και αυτός της προσαρμογής του ρεύματος σε ένα άθροισμα εκθετικών όρων.

4.5.2 Μετάβαση από τον χρόνο των συχνοτήτων στο χώρο των χρόνων

Εδώ, μελετάται η μετάβαση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας από το χώρο των συχνοτήτων στο χώρο των χρόνων. Η μετάβαση δηλαδή από το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας χ'' (στο χώρο των συχνοτήτων), στον υπολογισμό του ρεύματος απόκρισης (στο χώρο των χρόνων). Όπως και παραπάνω, η μέτρηση έγινε μετά από θερμική ανόπτηση πυκνωτή τύπου *MEOM* στους $^{\circ}\text{C}$ για 15 min. Αρχικά προσεγγίστηκε η μέτρηση της ποσότητας χ'' στο χώρο των συχνοτήτων (στο σχήμα 17 απεικονίζεται σαν αντίστροφη συχνότητα ή χρόνος) με ένα άθροισμα διαδικασιών Debye μέσω της σχέσης (24) του κεφαλαίου 3:

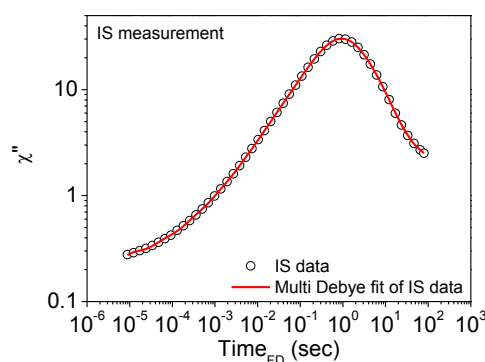
$$\chi''(\omega) = \text{Im} \left[\sum_{i=1}^{12} a_i / (1/\tau_i + i\omega) \right]$$

Από την προσαρμογή της ποσότητας χ'' , προσδιορίστηκαν οι παράμετροι a_i και τ_i . Στη συνέχεια για τον υπολογισμό του ρεύματος $I(t)$ στο χώρο των χρόνων, εφαρμόστηκε ο αντίστροφος αναλυτικός μετασχηματισμός Fourier της εξίσωσης (24) του κεφαλαίου 3, που δεν είναι άλλος από την διαδικασία Debye στο χώρο των χρόνων:

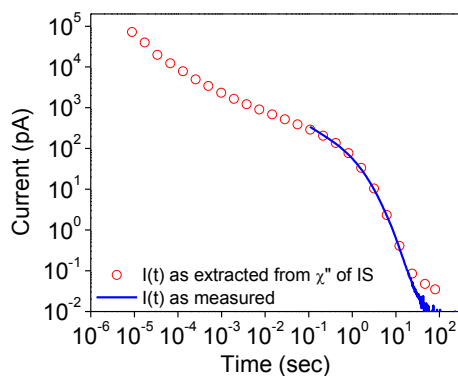
$$f(t) = \sum_{i=1}^{12} a_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

με

$$I(t) = f(t) \cdot \varepsilon_0 E_0 A$$



Σχήμα 17. χ'' στο χώρο των συχνοτήτων, απεικονισμένη σαν αντίστροφη συχνότητα. Η ποσότητα χ'' έχει προσεγγιστεί σαν άθροισμα διαδικασιών Debye.



Σχήμα 18. Πραγματική μέτρηση του ρεύματος, στο χώρο των χρόνων, καθώς επίσης και η υπολογισμένη απόκριση του ρεύματος όπως προκύπτει από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier του χ'' του σχήματος 17.

Στο σχήμα 18 παρουσιάζεται η πραγματική μέτρηση του ρεύματος στο χώρο των χρόνων, καθώς επίσης και η υπολογισμένη απόκριση του ρεύματος όπως προκύπτει από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier του χ'' . Οι δύο ποσότητες, πραγματική μέτρηση και υπολογισμός του ρεύματος βρίσκονται σε καλή συμφωνία μεταξύ τους. Θα πρέπει να σημειωθεί βέβαια, όπως φαίνεται και από το σχήμα 18, ότι στην περίπτωση της μέτρησης στο χώρο των χρόνων, παρατηρείται το όριο όσον αφορά τη μέτρηση ($\Delta t \sim 0.1$ sec). Έτσι, η απόκριση του ρεύματος, όπως υπολογίζεται από τον μετασχηματισμό Fourier αποτελεί μια πρόβλεψη του ρεύματος.

4.5.3 Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας οργανικών ηλεκτρολυτών. Παράμετροι μέτρησης / αποκλίσεις

Παρακάτω μελετώνται όλες εκείνες οι παράμετροι, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε αποκλίσεις ή ακόμη και στην εξαγωγή λανθασμένων συμπερασμάτων, χρησιμοποιώντας μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

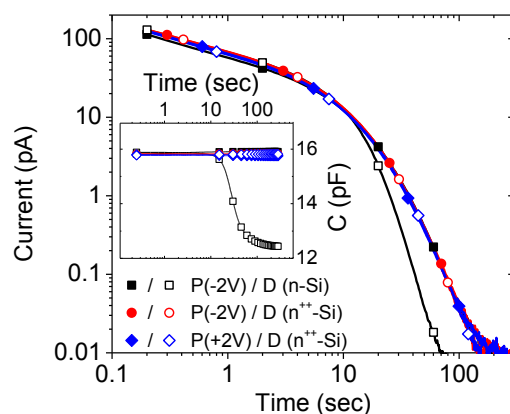
A. Συμμετρικότητα των ηλεκτροδίων και διεπιφανειών

Σε διατάξεις *MEOM* οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον στην διατριβή, για την ανίχνευση των μεταβατικών ρευμάτων. Η πόλωση του πυκνωτή με θετικές τάσεις στο ηλεκτρόδιο της πύλης, οδηγεί τα ιόντα των πρωτονίων προς το λεπτό οξείδιο. Αντίθετα, η πόλωση του πυκνωτή με αρνητικές τάσεις στο ηλεκτρόδιο της πύλης, οδηγεί τα ιόντα των πρωτονίων προς το ηλεκτρόδιο του Αλουμινίου. Έτσι, θα μπορούσε να ισχυριστεί κάποιος ότι η κορυφή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας οφείλεται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Faradaic reactions²⁸) μεταξύ των πρωτονίων και του οξειδίου. Για να αποκλειστεί αυτό το ενδεχόμενο, στο σχήμα 19 παρουσιάζεται το ρεύμα πόλωσης/αποπόλωσης για $V=-2$ V και $V=2$ V στο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος.

Από το σχήμα 19, φαίνεται ότι τόσο κατά την πόλωση/αποπόλωση για θετικές τιμές της τάσης (μετακίνηση πρωτονίων προς και από την διεπιφάνεια *Electrolyte/Oxide*), όσο και κατά την πόλωση/αποπόλωση για αρνητικές τιμές της τάσης (μετακίνηση πρωτονίων προς και από την διεπιφάνεια *Al/Electrolyte*), οι αποκρίσεις του μεταβατικού ρεύματος είναι ακριβώς ίδιες. Από την γραφική του σχήματος 19 εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

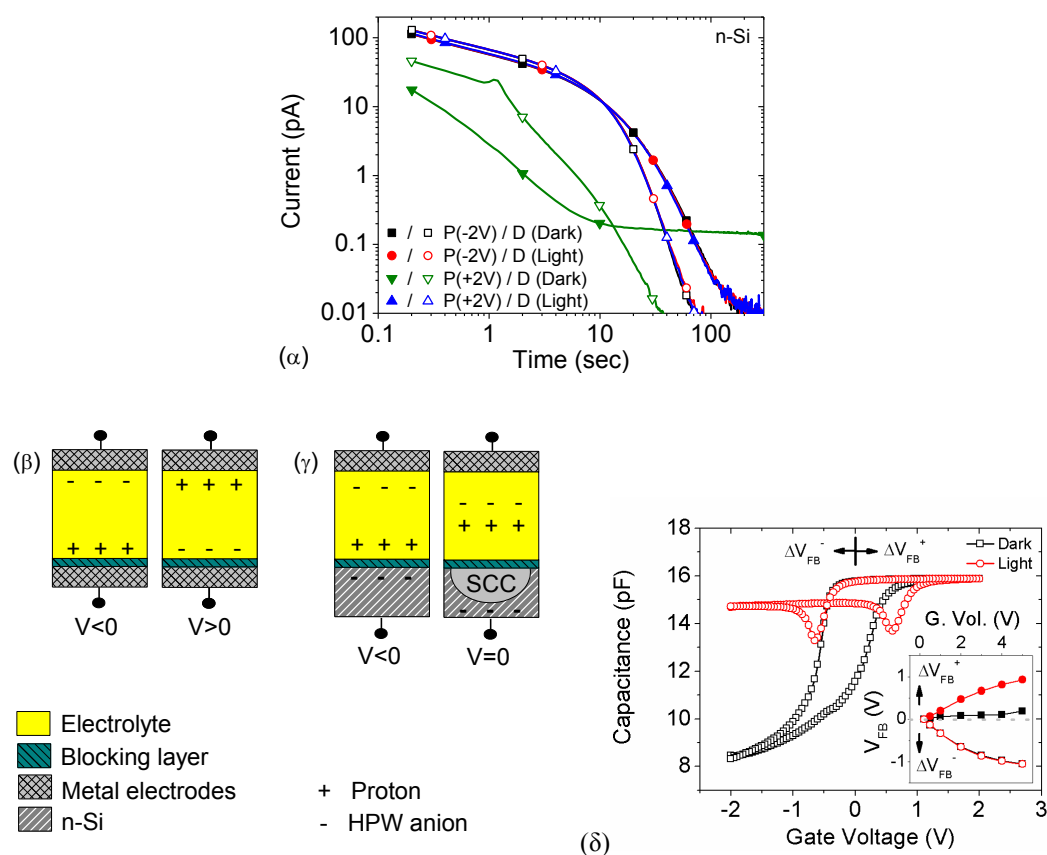
- i. Οι διεπιφάνειες *Al/Electrolyte* και *Electrolyte/Oxide*, προκαλούν τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα, οπότε έχει αποκλειστεί οποιοδήποτε ενδεχόμενο οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις εν λόγω διεπιφάνειες.

- ii. Το υπόστρωμα του εκφυλισμένου ημιαγωγού $n^{++} Si$, είναι απολύτως συμμετρικό σε σχέση με το ηλεκτρόδιο του Al . Χρησιμοποιώντας πυκνωτές τύπου $MEOM$, παράγονται ίδια αποτελέσματα όσον αφορά την απόκριση του ρεύματος τόσο για θετικές και αρνητικές τάσεις, όσο και για την κατάσταση πόλωσης και αποπόλωσης.



Σχήμα 19. Ρεύμα πόλωσης (P) και αποπόλωσης (D) για $V=-2$ V και $V=2$ V στο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος, του πυκνωτή $MEOM$ ($n^{++} Si$). Ρεύμα πόλωσης (P) και αποπόλωσης (D) για $V=-2$ V στο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος, του πυκνωτή $MEOS$ ($n-Si$). **Ένθετο:** Μετρούμενη χωρητικότητα συναρτήσεως του χρόνου, $C-t$ με τις ίδιες συνθήκες πόλωσης.

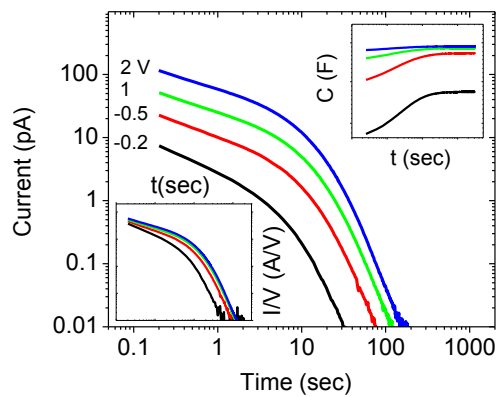
Στο σημείο αυτό θα μελετηθεί η περίπτωση κατά την οποία τα ηλεκτρόδια δεν είναι απολύτως συμμετρικά. Για παράδειγμα, μετρήσεις μεταβατικού ρεύματος είναι δυνατόν να γίνουν σε διατάξεις βασισμένες σε ημιαγωγούς (όπως είναι τα οργανικά transistors), όμως εξωγενή φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου του ημιαγωγού θα πρέπει να μελετηθούν με προσοχή. Σε μετρήσεις παρόμοιες με αυτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως, είναι σημαντικό να αποφεύγεται κάθε είδους μεταβολή της πώσης τάσης, της αντίστασης και της χωρητικότητας του ημιαγωγού κατά τη μετάβαση του ημιαγωγού στις περιοχές της συσσώρευσης, απογύμνωσης και αναστροφής. Η μη συμμετρικότητα των ηλεκτροδίων μελετάται μετρώντας τις αποκρίσεις P και D της διάταξης $MEOS$ με ηλεκτρόδια $n-Si$ και Al (σχήματα 19 και 20). Όταν το υπόστρωμα $n-Si$ οδηγείται έντονα προς τη συσσώρευση (για μεγάλες $V < 0$ στον ημιαγωγό) και η απόκριση $C-t$ είναι σταθερή (ένθετο του σχήματος 19), τότε η απόκριση P του $n-Si$ είναι όμοια με τις P και D αποκρίσεις του $n^{++} Si$. Η απόκριση D από την περιοχή της συσσώρευσης του ημιαγωγού (για $V=0$), οδηγεί στη μερική απογύμνωση του υποστρώματος $n-Si$ από φορείς πλειονότητας. Τότε η απόκριση $C-t$ μειώνεται σταδιακά λόγω εμφάνισης μιας εξωγενούς χωρητικότητας περιοχής φορτίου χώρου (SCC ή $Space Charge Capacitance$). Η SSC δημιουργείται λόγω των ιονισμένων δοτών της περιοχής απογύμνωσης. Στην περίπτωση αυτή η απόκριση D του πυκνωτή $MEOS$ (με το $n-Si$ ηλεκτρόδιο), καλύπτεται από την εξωγενή χωρητικότητα SSC .



Σχήμα 20. (α) Ρεύμα πόλωσης (P) και αποπόλωσης (D) για $V=-2$ V στο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος, του πυκνωτή $MEOS$ ($n-Si$) με και χωρίς λευκό φως. (β) Διάταξη $MEOM$ με συμμετρικά ηλεκτρόδια. (γ) Διάταξη $MEOS$. Η εμφάνιση σειριακής χωρητικότητας περιοχής φορτίου χώρου (SSC) του ημιαγωγού κατά την μετάβαση από την συσσώρευση προς την περιοχή της απογύμνωσης παραμορφώνει την συμμετρικότητα των ηλεκτροδίων. (δ) Χαρακτηριστική $C-V$ του πυκνωτή $MEOS$ με και χωρίς λευκό φως. **Ένθετο:** Τάση V_{FB} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης V , για τις δυο περιπτώσεις της χαρακτηριστικής $C-V$.

Στο σχήμα 20α φαίνονται όλες οι πιθανές P και D αποκρίσεις για διαφορετικό πρόσημο πόλωσης, με και χωρίς φωτισμό για την περίπτωση των μη συμμετρικών ηλεκτροδίων $n-Si$ και Al (πυκνωτής $MEOS$). Οι μόνες αποκρίσεις που επιτρέπουν την ασφαλή μέτρηση της $I(t)$ (όμοια με αυτή των $n^{++} Si/Al$ ηλεκτροδίων), είναι η $P(-2)$ (για μεγάλες τάσεις προς την περιοχή της συσσώρευσης, με ή χωρίς φως) και η $P(+2)$ (για μεγάλες τάσεις προς την περιοχή της αναστροφής, με φως). Οι P και D αποκρίσεις προς την περιοχή της αναστροφής ($P(+2)$ και $D(+2)$ χωρίς φως) δεν είναι σε θέση να ανιχνεύσουν τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Αυτό συμβαίνει διότι απουσία φωτός, ο ρυθμός της θερμικής αναγέννησης φορέων μειονότητας δεν επαρκεί προκειμένου να παρέχει τον απαραίτητο πληθυσμό φορέων μειονότητας στην διεπιφάνεια $n-Si/SiO_2$. Σε αυτή την περίπτωση, τα ‘εξωγενή’ φαινόμενα βαθιάς απογύμνωσης (deep depletion) του ημιαγωγού επικρατούν.

Στο σχήμα 20δ φαίνεται μια τυπική $C-V$ μέτρηση με και χωρίς φως. Ξεκινώντας από -2 V τάση στην πύλη, ένα στρώμα αναστροφής από οπές (φορείς μειονότητας) δημιουργείται κάτω από τη διεπιφάνεια $n-Si/SiO_2$. Καθώς μειώνεται η τάση, η πυκνότητα των οπών μειώνεται και δημιουργείται το στρώμα απογύμνωσης από τους ιονισμένους δότες. Καθώς η τάση γίνεται θετική, ηλεκτρόνια (φορείς πλειονότητας) συγκεντρώνονται κάτω από τη διεπιφάνεια $n-Si/SiO_2$ δημιουργώντας έτσι την περιοχή της συσσώρευσης. Η αντίθετη σάρωση της τάσης οδηγεί στην ολίσθηση της $C-V$ χαρακτηριστικής (άρα και την τάση V_{FB}) προς αρνητικότερες τιμές (V_{FB}^-). Μια τέτοια μετακίνηση οφείλεται στη συσσώρευση πρωτονίων προς τη διεπιφάνεια $SiO_2/POM-PMMA$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι απουσία φωτός, η εφαρμογή αρνητικών τάσεων (η οποία μετακινεί τα πρωτόνια προς το Al της πύλης) έχει ελάχιστα αποτελέσματα στη μετακίνηση ($V_{FB}^+ \ll V_{FB}^-$), λόγω της πτώσης τάσης στο υπόστρωμα αφού ο ημιαγωγός βρίσκεται στην περιοχή της αναστροφής. Παρουσία φωτός, οι φορείς μειονότητας αναγεννιούνται λόγω ακτινοβολίας, και για το λόγο αυτό ανιχνεύεται παρόμοια θετική και αρνητική ολίσθηση της τάσης V_{FB} ($V_{FB}^+ \sim V_{FB}^-$).

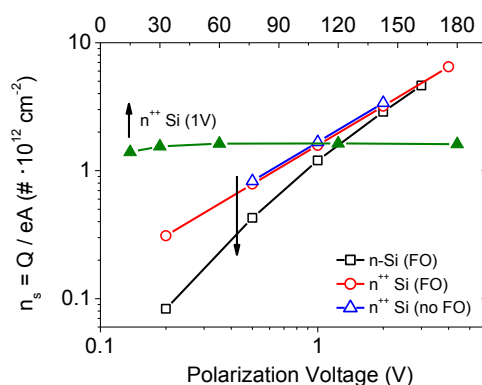


Σχήμα 21. Χαρακτηριστικές πόλωσης $I(t)$ για διαφορετικές τάσεις πόλωσης V_p (-0.2 ως -2 V) στην περίπτωση της διάταξης MEOS με $n-Si$ υπόστρωμα. **Ένθετο (κάτω αριστερά):** Κανονικοποιημένες αποκρίσεις $I/V_p - t$ που αποδεικνύουν την ύπαρξη μη γραμμικών φαινομένων. **Ένθετο (πάνω δεξιά):** Αποκρίσεις $C-t$ συναρτήσεϊ της τάσης πόλωσης V_p .

Τα φαινόμενα της ‘εξωγενούς’ χωρητικότητας περιοχής φορτίου χώρου του ημιαγωγού (SSC), έχουν επίδραση και στις χαρακτηριστικές $I(t)$ συναρτήσεϊ της τάσης πόλωσης (ή και αποπόλωσης). Στο σχήμα 21α έχουν σχεδιαστεί οι χαρακτηριστικές πόλωσης P προς την περιοχή της συσσώρευσης για διαφορετικές τιμές αρνητικής τάσης (στο υπόστρωμα $n-Si$). Όπως φαίνεται και από τις κανονικοποιημένες αποκρίσεις της $I(t)$ (κάτω αριστερά ένθετο) $I/V_p - t$, η γραμμικότητα του συστήματος φανερώνεται μόνο στην περίπτωση κατά την οποία ο ημιαγωγός οδηγείται ισχυρά προς την περιοχή της συσσώρευσης. Αυτό δηλαδή συμβαίνει για μεγάλες τάσης πόλωσης προς την περιοχή της συσσώρευσης ($V_p < -1$ V). Για μικρότερες τιμές πόλωσης, εμφανίζονται μη γραμμικά φαινόμενα. Εναλλακτικά το φαινόμενο της μή γραμμικότητας μπορεί να κατανοηθεί και από τις

χαρακτηριστικές $C-t$ για διαφορετικές τάσεις πόλωσης V_p . Η μετρούμενη απόκριση $C-t$ σταθεροποιείται στην περίπτωση μεγάλων τάσεων πόλωσης. Για μεγάλες τάσεις πόλωσης, ο ημιαγωγός οδηγείται ισχυρά προς την περιοχή της συσσώρευσης και για το λόγο αυτό, ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου του ημιαγωγού.

Όλοι οι παραπάνω παράγοντες που επηρεάζουν τη γραμμικότητα του συστήματος, θα πρέπει να εξετάζονται με προσοχή προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων.



Σχήμα 22. Επιφανειακή πυκνότητα ευκίνητου φορτίου n_s σαν συνάρτηση της τάσης πόλωσης V_p , για n -Si και n^{++} Si υπόστρωμα (οριζόντιος κάτω άξονας), για διατάξεις με και χωρίς το παχύ οξειδίο απομόνωσης FO. Επιφανειακή πυκνότητα ευκίνητου φορτίου n_s σαν συνάρτηση του χρόνου θερμικής ανόπτησης για τάση πόλωσης $V_p=1$ V στην περίπτωση του n^{++} Si υποστρώματος (οριζόντιος άνω άξονας).

Στο σχήμα 22 φαίνεται η επιφανειακή πυκνότητα ευκίνητου φορτίου n_s ($=Q/eA$, με e το φορτίο του ηλεκτρονίου και A το εμβαδό του ηλεκτροδίου) σαν συνάρτηση της τάσης πόλωσης, όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των χαρακτηριστικών $I(t)$ ($=Q$) του σχήματος 21 (για n -Si υπόστρωμα) και 12α (για n^{++} Si υπόστρωμα). Η πυκνότητα n_s αυξάνει γραμμικά συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης στην περίπτωση του n^{++} Si υποστρώματος. Για κάθε εφαρμοζόμενη τάση, η τιμή n_s (με τιμή $\sim 1.5 \cdot 10^{12}$ $\#/cm^2$ για $V_p=1$ V) δεν εξαρτάται από την ύπαρξη του οξειδίου απομόνωσης (FO). Στην περίπτωση του n -Si υποστρώματος το φορτίο n_s αυξάνει βαθμιαία μέχρι την αντίστοιχη τιμή του n^{++} Si υποστρώματος. Η αύξηση αυτή σχετίζεται όπως αναφέρθηκε και παραπάνω με τα φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου του ημιαγωγού. Από τα παραπάνω, πιο συνεκτικά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι το απόλυτο φορτίο ανά μονάδα εφαρμοζόμενης τάσης είναι πρακτικά σταθερό ($Q/V \sim 0.2$ nC/V_p). Τέλος όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για σταθερή τάση πόλωσης, το φορτίο n_s παραμένει σταθερό συναρτήσει του χρόνου θερμικής ανόπτησης.

B. Θερμική ανόπτηση/ μετρήσεις με ροή N₂

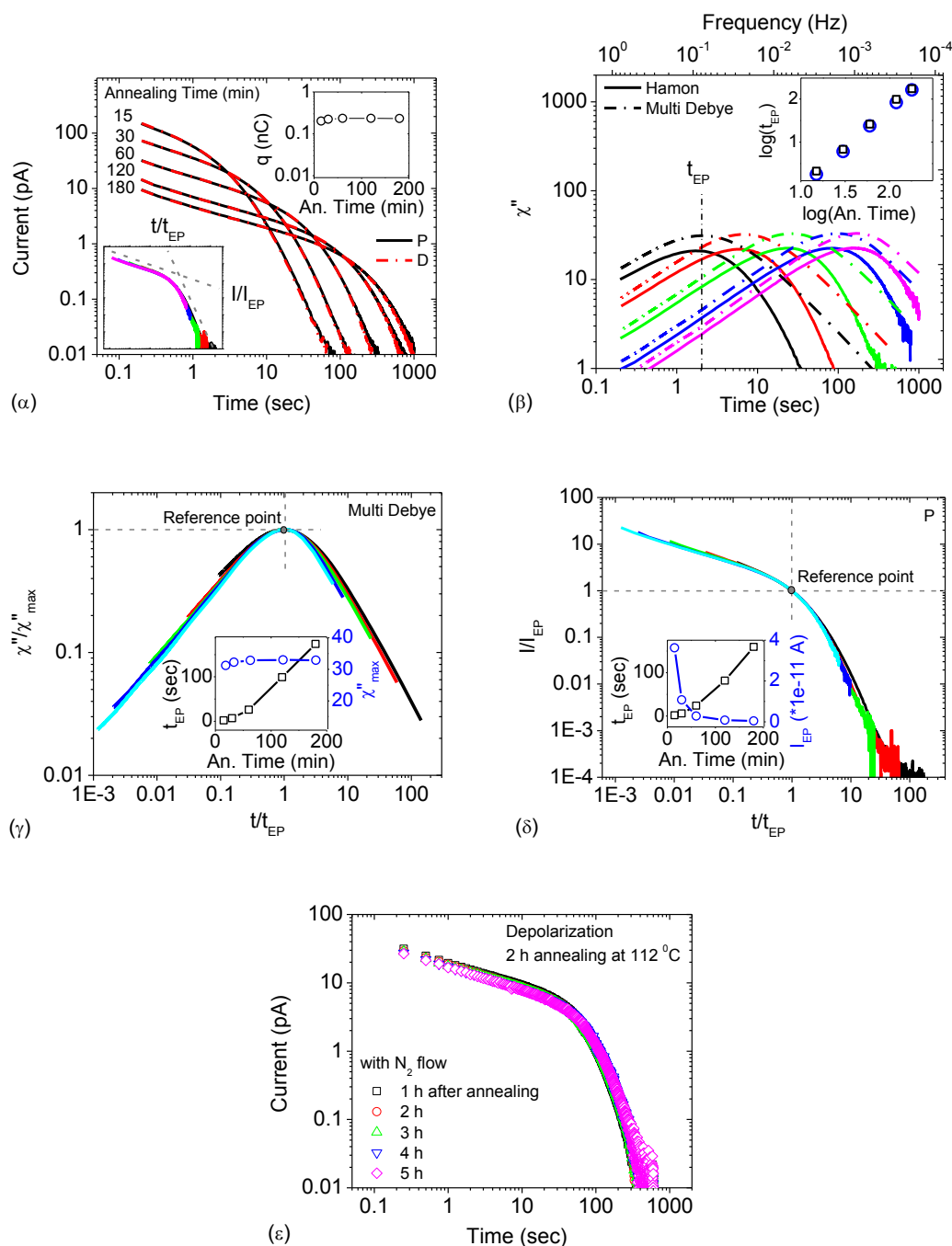
Στην διατριβή, το μεγαλύτερο μέρος των μετρήσεων των μεταβατικών ρευμάτων γίνεται πριν από την θερμική ανόπτηση των διατάξεων για διαφορετικούς χρόνους και συνήθως στους 113-118 °C. Η θερμική αυτή ανόπτηση γίνεται για την απομάκρυνση της υγρασίας από το ενεργό φιλμ του ηλεκτρολύτη, με απώτερο σκοπό τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς τα οποία οφείλονται αποκλειστικά στον ίδιο τον ηλεκτρολύτη και όχι στην υγρασία που ενδέχεται να απορροφά αυτός από το περιβάλλον. Από τη μελέτη φασματοσκοπίας IR και UV του τμήματος 4.1, φαίνεται πως δεν παρατηρούνται αντιδράσεις μεταξύ της μήτρας του *PMMA* και των μορίων *POM* για θερμοκρασίες $T \leq 120$ °C και χρόνους ανόπτησης $t_{an} \leq 2$ h. Στην παράγραφο αυτή μελετώνται οι επιπτώσεις ανόπτησης στους 113 °C, για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, όπως ανιχνεύονται από μετρήσεις ρευμάτων πόλωσης. Στο σχήμα 23α φαίνεται το μετρούμενο ρεύμα πόλωσης του ηλεκτρολύτη μετά από θερμική ανόπτησή του στους 113 °C για διάφορα χρονικά διαστήματα. Το επίπεδο ρεύματος μειώνεται με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης, όμως από τις κανονικοποιημένες αποκρίσεις $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ (καθολική καμπύλη ή Master Curve, βλέπε ένθετο του σχήματος 23α και σχήμα 23δ), φαίνεται ότι αυτές δεν αλλάζουν μορφή.

Επιπλέον το ευκίνητο φορτίο q , όπως υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα του ρεύματος δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα (με $q \sim 0.15$ nC). Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η ανόπτηση (στο δεδομένο παράθυρο χρόνων και θερμοκρασίας) απομακρύνει υγρασία από τον ηλεκτρολύτη χωρίς να δημιουργεί άλλα ανιχνεύσιμα δευτερεύοντα φαινόμενα (θερμική αναγέννηση ιόντων, φυσικοχημικές αντιδράσεις μεταξύ μορίων *POM* και μήτρας *PMMA*).

Στο σχήμα 23β έχει υπολογιστεί ο μετασχηματισμός Fourier των μεταβατικών ρευμάτων του σχήματος 23α και ο υπολογισμός του φανταστικού μέρους της διαπερατότητας χ'' . Ο υπολογισμός έγινε μέσω της προσέγγισης με άθροισμα εκθετικών όρων (σχέσεις (23)-(24) του κεφαλαίου 3) καθώς επίσης και μέσω την προσέγγισης Hamon του λογαριθμικού νόμου Curie von Schweidler ($I(t) \sim t^n$, $n = \text{constant}$)^{25, 29}:

$$\chi''(\omega) = \frac{I_{pol}}{\omega C_0 V_0}$$

Αν και η παραπάνω σχέση αποτελεί προσέγγιση, μιας και η παρούσα απόκριση ρεύματος δεν είναι ένας λογαριθμικός νόμος, ωστόσο οι κορυφές του χ'' που προκύπτουν από τις δύο προσεγγίσεις είναι παρόμοιες και συνεπώς ακολουθούν παρόμοια τάση με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης (βλέπε ένθετο της 23β). Γενικά, η προσέγγιση Hamon μπορεί να χρησιμοποιηθεί για γρήγορο υπολογισμό της ποσότητας χ'' , δίχως να απαιτείται ο χρονοβόρος μετασχηματισμός Fourier (διακριτός ή αναλυτικός) της μετρούμενης απόκρισης $I(t)$.



Σχήμα 23. (α) Ρεύμα πόλωσης ($V=-1$ V) της για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης (15-180 min) στους 112 °C. **Ένθετα:** Κανονικοποιημένες αποκρίσεις $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ (το σημείο (t_{EP}, I_{EP}) προσδιορίζεται από την κορυφή t_{EP} του χ'' του σχήματος (β)) και ευκίνητο φορτίο q (όπως υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα του ρεύματος). (β) Φανταστικό μέρος της διαπερατότητας χ'' όπως προκύπτει από την προσέγγιση αθροίσματος εκθετικών και από την προσέγγισή Hamon των μεταβατικών ρευμάτων του σχήματος (α). (γ) Καθολική καμπύλη $\chi''/\chi''_{max} - t/t_{EP}$ των αποκρίσεων $\chi''(f)$ και (δ) $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ των $I(t)$ για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης (15-180 min). (ε) Ρεύμα πόλωσης ($V=-2$ V) της για διαφορετικούς χρόνους (1-5 h) μετά από θερμική ανόπτηση για 2 h στους 113 °C. Οι μετρήσεις έγιναν με συνεχή ροή N_2 , αποδεικνύοντας την επαναληψιμότητα των μετρήσεων σε ελεγχόμενο περιβάλλον υγρασίας.

Η κανονικοποιημένη καμπύλη (Master Curve) $\chi''/\chi''_{max} - t/t_{EP}$ φαίνεται στο σχήμα 23γ. Όπως και στην περίπτωση κανονικοποίησης του ρεύματος έτσι και εδώ, η μορφή των αποκρίσεων χ'' , δεν μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου θερμικής ανόπτησης.

Η μέτρηση μεταβατικών ρευμάτων προϋποθέτει ένα περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας. Για το λόγο αυτό έγιναν μετρήσεις πόλωσης του πυκνωτή υπό τάση -2 V, μετά από θερμική ανόπτηση του, για 2 h σε θερμοκρασία 113 °C, με συνεχή και σταθερή ροή N₂ κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Στο σχήμα 23ε φαίνεται η μέτρηση του ρεύματος πόλωσης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά από την θερμική ανόπτηση της διάταξης (1-5 h μετά από την θερμική ανόπτηση). Από τις μετρήσεις του σχήματος 23ε φαίνεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων κατά τη σταθεροποίηση της υγρασίας του περιβάλλοντος μέτρησης με σταθερή ροή N₂. Θα μπορούσε να ειπωθεί, ότι σε ελεγχόμενο περιβάλλον N₂, επιτυγχάνονται επαναλήψιμες μετρήσεις του μεταβατικού ρεύματος χωρίς να παρατηρείται η απορρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, έως και 5 h μετά από την ανόπτηση της διάταξης. Στην αντίθετη περίπτωση, απουσία ροής N₂, η απορρόφηση υγρασίας του δείγματος από το περιβάλλον κατά τη διάρκεια της μέτρησης, καθιστά συχνά τις μετρήσεις αυτές αδύνατες αφού δεν χαρακτηρίζονται από επαναληψιμότητα (ολισθαίνουν με τον χρόνο).

Κατασκευή της ‘καθολικής καμπύλης’ (Master Curve)

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να περιγραφεί ο τρόπος με τον οποίο κατασκευάζεται μια καμπύλη Master Curve και οι πληροφορίες που προκύπτουν από αυτήν. Η καμπύλη Master Curve είναι μια μορφή κανονικοποίησης των διαφόρων αναπαραστάσεων των διηλεκτρικών συναρτήσεων³⁰⁻³¹. Εκτός από την κατασκευή των Master Curves για διάφορες διηλεκτρικές συναρτήσεις, στη διατριβή κατασκευάστηκαν και παρόμοιες καμπύλες κανονικοποίησης του μετρούμενου ρεύματος πόλωσης (ή και αποπόλωσης).

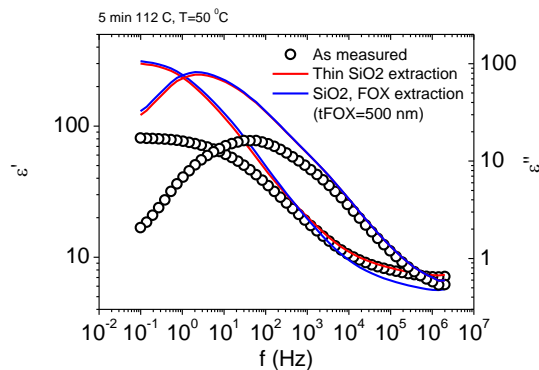
Για παράδειγμα όταν γίνεται μια μέτρηση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (π.χ. της ποσότητας χ''), για διάφορες τιμές μιας μεταβλητής (συνήθως θερμοκρασία, αλλά εδώ η μεταβλητή αυτή είναι ο χρόνος θερμικής ανόπτησης), τότε οι καμπύλες αυτές μπορούν να κανονικοποιηθούν προκειμένου να ελεγχθεί εάν σχηματίζουν μια κοινή Master Curve. Αν παρατηρείται μια κοινή Master Curve, τότε κατά την μεταβολή της εν λόγω παραμέτρου (της θερμοκρασίας ή του χρόνου θερμικής ανόπτησης) δεν μεταβάλλει τη μορφή της μέτρησης. Αυτό που γίνεται είναι μια παράλληλη μετατόπιση της καμπύλης κατά τη φορά του οριζόντιου ή/ και του κατακόρυφου άξονα. Η Master Curve είναι ιδιαίτερα χρήσιμη διότι συγκεντρώνει όλη την πληροφορία ενός συνόλου μετρήσεων για διάφορες τιμές μιας παραμέτρου σε μια και μοναδική καμπύλη.

Πιο συγκεκριμένα, η $\chi''/\chi''_{max} - t/t_{EP}$ (σχήμα 23γ) κατασκευάζεται ως εξής: (α) Αρχικά βρίσκεται ο χρόνος t_{EP} κάθε απόκρισης από το σχήμα 23β. (β) Υπολογίζεται ο όρος t/t_{EP} και χ''/χ''_{max} (με χ''_{max} την διαπερατότητα στο χρόνο t_{EP}). Στο ένθετο του σχήματος 23γ έχουν σχεδιαστεί οι τιμές χ''_{max} και t_{EP} συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή και η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η αναπαραγωγή των $\chi'' - t$ του σχήματος 23β από την καμπύλη Master Curve του σχήματος 23γ. Με ανάλογο τρόπο έχει κατασκευαστεί και η Master Curve $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ των αποκρίσεων του ρεύματος. Για την κανονικοποιημένη απόκριση του ρεύματος χρησιμοποιήθηκε ο χρόνος t_{EP} (σχήμα 23β) και η τιμή του ρεύματος I_{EP} που αντιστοιχεί στον χρόνο t_{EP} .

Τελικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι κανονικοποιημένες καμπύλες $\chi''/\chi''_{max} - t/t_{EP}$ και $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ είναι δυνατόν να κατασκευαστούν διότι δεν παρατηρείται η μεταβολή της μορφής των $\chi'' - t$ και $I - t$, αλλάζοντας τον χρόνο ανόπτησης. Όπως θα παρουσιαστεί και στη συνέχεια της διατριβής, παρόμοιες καμπύλες κανονικοποίησης είναι δυνατόν να κατασκευαστούν σε διάφορες διηλεκτρικές συναρτήσεις (π.χ. $\tilde{\sigma}(\omega)$ ή $\tilde{\epsilon}(\omega)$) μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία της μέτρησης.

Γ. Παρασιτικά φαινόμενα του οξειδίου απομόνωσης και λεπτού οξειδίου

Στην παράγραφο αυτή μελετώνται τα παρασιτικά φαινόμενα της διάταξης MEOM. Οι κύριες παρασιτικές συνεισφορές οφείλονται στο λεπτό οξείδιο (3.5-10 nm SiO_2) και στο παχύ οξείδιο απομόνωσης (500 nm SiO_2) (βλέπε σχήμα 24 του παρόντος κεφαλαίου, παρασιτικές χωρητικότητες C_{FOX} και C_{TOX}). Η εξαγωγή των παρασιτικών χωρητικοτήτων γίνεται μέσω των εξισώσεων (66)-(67) του κεφαλαίου 3.



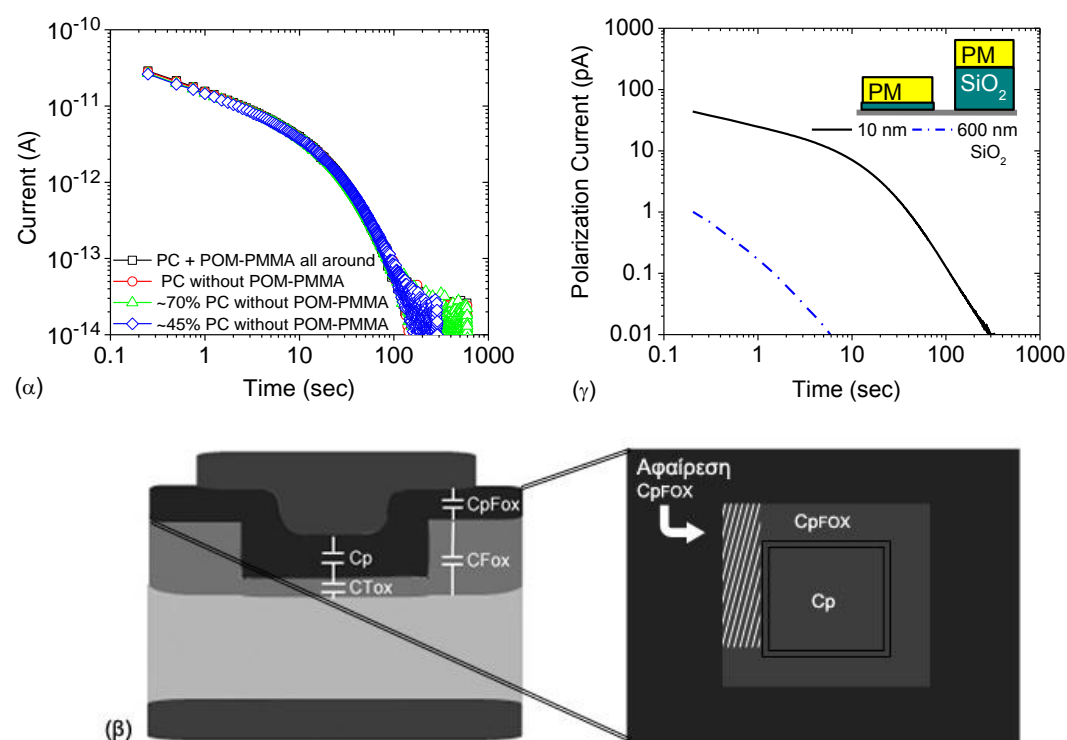
Σχήμα 24. $\tilde{\epsilon}$ μέσω μέτρησης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Στο σχήμα έχει γίνει η εξαγωγή των παρασιτικών χωρητικοτήτων C_{FOX} (500 nm SiO_2) και C_{TOX} (10 nm SiO_2).

Στο σχήμα 24 παρουσιάζεται μια μέτρηση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε διάταξη MEOM, ενώ στο ίδιο σχήμα έχει γίνει η εξαγωγή των παρασιτικών χωρητικοτήτων C_{FOX} και C_{TOX} . Από το σχήμα αυτό φαίνεται αρχικά ότι η παρασιτική

χωρητικότητα C_{FOX} είναι σχεδόν αμελητέα. Κύρια πηγή παρασιτικής απόκρισης είναι η χωρητικότητα C_{TOX} . Όπως θα περιγραφεί και στη συνέχεια του κεφαλαίου, η C_{TOX} δεν μεταβάλλει την εξαγωγή μεγεθών μέτρησης όπως είναι η ενέργεια ενεργοποίησης.

Δ. Παρασιτικά φαινόμενα του παχιού οξειδίου απομόνωσης

Η μελέτη των παρασιτικών του παχιού οξειδίου απομόνωσης έγινε πρώτα μέσω της διάταξης του πυκνωτή με το οξείδιο απομόνωσης. Πιο συγκεκριμένα έγινε το εξής πείραμα. Χρησιμοποιώντας μια μεταλλική ακίδα απομονώθηκε αρχικά με μηχανικό τρόπο η διάταξη του πυκνωτή από τις γειτονικές διατάξεις, ενώ στη συνέχεια αφαιρέθηκε βαθμιαία το ηλεκτρόδιο του αλουμινίου που ορίζει την παρασιτική χωρητικότητα του πυκνωτή.



Σχήμα 25. (α) Αποκρίσεις μεταβατικών ρευμάτων αποπόλωσης του πυκνωτή, (-□-) για πυκνωτή όπως κατασκευάστηκε, (-○-) για τον πυκνωτή μετά την απομόνωση του από του γειτονικούς πυκνωτές, (-Δ-) για τον πυκνωτή μετά από μηχανική αφαίρεση του 30% της παρασιτικής χωρητικότητας C_{pFOX} , (-◇-) για τον πυκνωτή μετά από μηχανική αφαίρεση του 55% της παρασιτικής χωρητικότητας C_{pFOX} . Η αφαίρεση του Al επιτεύχθηκε με μηχανικό τρόπο μέσω μεταλλικής ακίδας και οπτικού μικροσκοπίου. (β) Σχηματικό όψης και κάτοψης της δομής του πυκνωτή. (γ) απόκριση του ηλεκτρολύτη, πάνω σε λεπτό οξείδιο απομόνωσης (10 nm, εμβαδού $A_1=300 \times 300 \mu m$, προσεγγίζοντας την απόκριση της ενεργούς περιοχής του πυκνωτή) και σε παχύ οξείδιο (600 nm, εμβαδού $A_2=400 \times 400-300 \times 300 \mu m$, προσεγγίζοντας την παρασιτική απόκριση του παχιού οξειδίου απομόνωσης).

Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε πυκνωτής με το 70% και στη συνέχεια με το 45% της παρασιτικής του χωρητικότητας. Σε όλες τις περιπτώσεις η απόκριση του ρεύματος αποπόλωσης παραμένει η ίδια, γεγονός που αποδεικνύει ότι στην εν λόγω διάταξη δεν ορίζεται παρασιτική χωρητικότητα από την επικάλυψη της ενεργούς περιοχής με αλουμίνιο.

Το πειραματικό αυτό δεδομένο, επιτρέπει την απομόνωση των γειτονικών πυκνωτών, εγχαράσσοντας περιμετρικά με μηχανικό τρόπο κάθε πυκνωτή. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγεται το τελικό βήμα της λιθογραφίας του Αλουμινίου και η επαφή του πολυμερικού υμενίου με το H_3PO_4 (για την υγρή εγχάραξη του Αλουμινίου) κατά την κατασκευή των διατάξεων (βλέπε και τμήμα 3.4 του κεφαλαίου 3). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε ως επί το πλείστον στα τελικά στάδια της διατριβής.

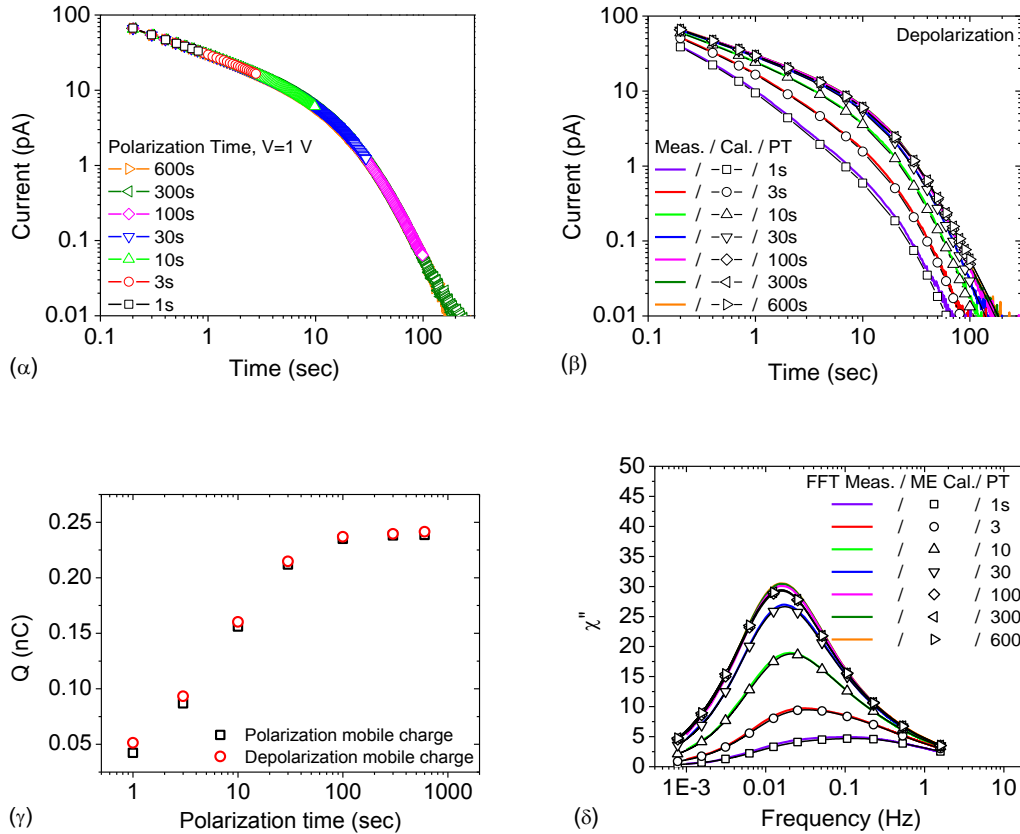
Στο ίδιο συμπέρασμα (σχήμα 25(γ)), όσον αφορά τα παρασιτικά φαινόμενα του παχίου οξειδίου απομόνωσης, καταλήγει κανείς μετρώντας την απόκριση του ηλεκτρολύτη, πάνω σε λεπτό οξείδιο (10 nm, εμβαδού $A_1=300 \times 300 \mu m$, προσεγγίζοντας την απόκριση της ενεργούς περιοχής του πυκνωτή) και σε παχύ οξείδιο (600 nm, εμβαδού $A_2=400 \times 400-300 \times 300 \mu m$, προσεγγίζοντας την παρασιτική απόκριση του παχίου οξειδίου απομόνωσης). Η απόκριση του ηλεκτρολύτη πάνω στο παχύ οξείδιο απομόνωσης είναι κατά πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη του λεπτού οξειδίου ($< \sim 60$ φορές).

4.5.4 Φαινόμενα πεπερασμένου χρόνου πόλωσης t_{pol}

Στην παράγραφο αυτή, μελετώνται τα φαινόμενα του πεπερασμένου χρόνου πόλωσης του διηλεκτρικού, τα οποία έχουν περιγραφεί στην παράγραφο 3.1.3 του κεφαλαίου 3, σαν φαινόμενα ‘μνήμης’ του διηλεκτρικού (ή dielectric memory effects^{29, 32}). Στο σχήμα 26α και β παρουσιάζονται οι αποκρίσεις ($V=1$ V) πόλωσης και αποπόλωσης αντίστοιχα, για διαφορετικούς χρόνους πόλωσης ($t_{pol}=1, 3, 10, 30, 100, 300, 600$ sec), διατηρώντας σταθερό το χρόνο αποπόλωσης ($t_{depol}=400$ sec). Οι μετρήσεις έγιναν σε διατάξεις πυκνωτή τύπου *MEOM*, μετά από θερμική ανόπτηση του δείγματος για 0.5 h στους 112 °C. Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής: Αρχικά ο πυκνωτής πολώνεται με μια DC τάση $V=1$ V, για κάποιο χρόνο πόλωσης (π.χ. $t_{pol}=1$ sec) και στη συνέχεια μετράται το ρεύμα αποπόλωσης του πυκνωτή μέχρι την πλήρη αποπόλωσή του για μεγάλο χρονικό διάστημα ($t_{depol}=400$ sec). Ο κύκλος πόλωσης/ αποπόλωσης επαναλαμβάνεται για διαφορετικούς χρόνους πόλωσης ($t_{pol}=1, 3, 10, 30, 100, 300, 600$ sec), καταγράφοντας ταυτόχρονα και τις αντίστοιχες αποκρίσεις αποπόλωσης. Από το σχήμα 26α, φαίνεται πως εφόσον κάθε μέτρηση πόλωσης του πυκνωτή ξεκινά από την κατάσταση ηλεκτρικής ουδετερότητας, η πόλωση του είναι ανεξάρτητη του χρόνου πόλωσης t_{pol} . Αντίθετα, η αποπόλωση του πυκνωτή, εξαρτάται από τον προηγούμενο χρόνο πόλωσης του για χρόνους $t_{pol} \leq 30$ sec. Για

μικρούς χρόνους πόλωσης, γίνονται αισθητά τα φαινόμενα μνήμης του διηλεκτρικού και ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (29) του κεφαλαίου 3 δεν μπορεί να αγνοηθεί:

$$g(t) = f(t) - f(t + t_{pol}) = \sum_i a_i \exp(-t/\tau_i) - \sum_i a_i \exp[-(t + t_{pol})/\tau_i]$$



Σχήμα 26. (α) Ρεύμα πόλωσης $I(t)$ του πυκνωτή *MEOM* υπό τάση 1 V για διαφορετικούς χρόνους ($t_{pol}=1-600$ sec). (β) Ρεύμα αποπόλωσης του πυκνωτή μετά από πόλωσή υπό τάση 1 V για διαφορετικούς χρόνους ($t_{dep}=400$ sec). (γ) Ευκίνητο φορτίο Q πόλωσης και αποπόλωσης για διαφορετικούς χρόνους t_{pol} . (δ) Φανταστικό μέρος της διαπερατότητας χ'' αποπόλωσης, όπως υπολογίζεται από τον διακριτό μετασχηματισμό Fourier του ρεύματος (FFT) και από την προσέγγιση αθροίσματος διαδικασιών Debye (ME).

Για μικρούς χρόνους πόλωσης, δεν επιτυγχάνεται η πλήρης πόλωση του διηλεκτρικού. Στο τέλος κάθε πόλωσης, η εναπομένουσα πόλωση του διηλεκτρικού, εμφανίζεται στην μέτρηση της αποπόλωσης. Για μεγαλύτερους χρόνους πόλωσης $t_{pol}>30$ sec, όπου το διηλεκτρικό πλησιάζει την κατάσταση πλήρους πόλωσης, τα φαινόμενα μνήμης δεν παρατηρούνται. Το γεγονός αυτό γίνεται αντιληπτό και από τον υπολογισμό του ευκινήτου φορτίου Q πόλωσης/αποπόλωσης (σχήμα 26γ). Καθώς ο ηλεκτρολύτης πλησιάζει την κατάσταση πλήρους πόλωσης ($t_{pol}>30$ sec), το ευκίνητο φορτίο φτάνει σε κορεσμό. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι σε κάθε περίπτωση t_{pol} , τα φορτία πόλωσης και αποπόλωσης είναι ίδια, κάτι που φανερώνει την πτητική συμπεριφορά της διαδικασίας.

Η θεωρητική απόκριση του ρεύματος αποπόλωσης για διαφορετικούς χρόνους απόκρισης, έχοντας σαν μόνο δεδομένο το ρεύμα πόλωσης υπολογίστηκε με επιτυχία. Η διαδικασία υπολογισμού έχει ως εξής: Αρχικά η απόκριση πλήρους πόλωσης ($t_{pol}=600$ sec), προσεγγίζεται σαν ένα άθροισμα διαδικασιών Debye:

$$f(t) = \sum_{i=1}^8 a_i \exp(-t / \tau_i)$$

προσδιορίζοντας έτσι τις παραμέτρους a_i και τ_i . Για κάθε χρόνο πόλωσης t_{pol} και από τις παραμέτρους a_i και τ_i , προσδιορίζεται ο όρος $f(t+t_{pol})$ σαν:

$$f(t+t_{pol}) = \sum_{i=1}^8 a_i \exp\left[-(t+t_{pol}) / \tau_i\right]$$

και στη συνέχεια η απόκριση του ρεύματος αποπόλωσης για κάθε χρόνο t_{pol} :

$$I(t, t_{pol}) = \varepsilon_0 E_0 A \cdot \left\{ \sum_{i=1}^8 a_i \exp(-t / \tau_i) - \sum_{i=1}^8 a_i \exp\left[-(t+t_{pol}) / \tau_i\right] \right\}$$

Στο σχήμα 26β, έχουν επίσης σχεδιαστεί και οι θεωρητικές αποκρίσεις του ρεύματος αποπόλωσης, οι οποίες βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις.

Το φανταστικό μέρος της διαπερατότητας της απόκρισης αποπόλωσης έχει υπολογιστεί στο σχήμα 26δ μέσω μετασχηματισμού Fourier για τους διαφορετικούς χρόνους πόλωσης t_{pol} . Για χρόνους πόλωσης $t_{pol} > 30$ sec, όπου τα φαινόμενα μνήμης του διηλεκτρικού είναι αμελητέα, υπολογίζεται η ίδια διαπερατότητα. Για μικρότερους χρόνους t_{pol} η διαπερατότητα διαφέρει τόσο σε μέγεθος, όσο και στη συχνότητα κορυφής της. Μεταβάλλοντας έτσι το χρόνο t_{pol} μεταβάλλεται η διαδικασία χαλάρωσης (relaxation process) του διηλεκτρικού, λόγω των φαινομένων μνήμης του.

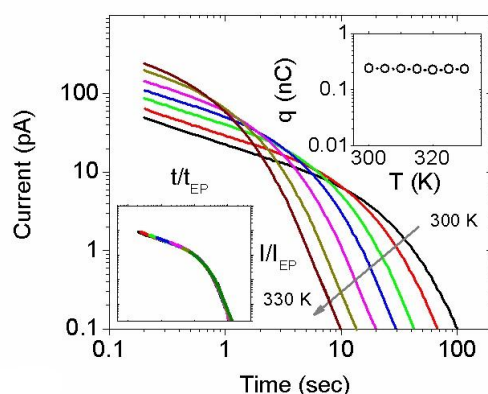
4.6 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία είναι μια παράμετρος η οποία έχει ιδιαίτερη επίδραση στα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη POM/PMMA. Έτσι, η αύξησή της ακόμα και κατά λίγους βαθμούς Kelvin αυξάνει την ευκινησία των φορέων αγωγιμότητας κάνοντας τα φαινόμενα πόλωσης (ή αποπόλωσης) γρηγορότερα. Η επίδραση αύξησης της θερμοκρασίας γίνεται αντιληπτή τόσο στα φαινόμενα υστέρησης Χωρητικότητας-Τάσης, όσο και στην απόκριση πόλωσης του διηλεκτρικού. Παρακολουθώντας κατάλληλα χαρακτηριστικά μεγέθη (π.χ. την κορυφή του φανταστικού μέρους της διαπερατότητας χ''), προσδιορίστηκε η ενέργεια

ενεργοποίησης των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς. Από την τιμή της οποίας κατασκευάστηκε ένα ποιοτικό μοντέλο της διαδικασίας μεταφοράς των πρωτονίων μέσα στο φιλμ του ηλεκτρολύτη POM/PMMA.

4.6.1 Θερμοκρασία και διηλεκτρική φασματοσκοπία

Στο σχήμα 27 παρουσιάζεται η μεταβατική απόκριση πόλωσης του πυκνωτή $I(t)$ με $V=1$ V για διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης ($T=300-330$ K). Οι μετρήσεις έγιναν σε διάταξη τύπου MEOM με ηλεκτρολύτη πάχους 270 nm.

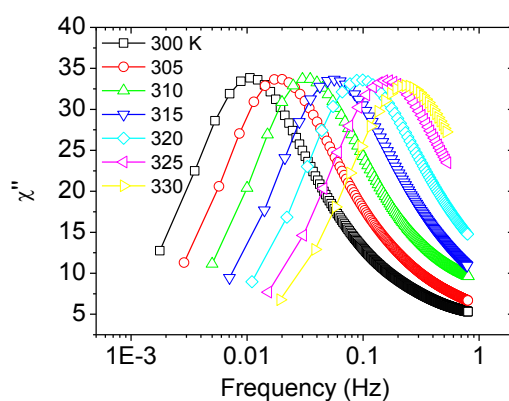


Σχήμα 27. Μεταβατική απόκριση πόλωσης $I(t)$ διάταξης MEOM (με ηλεκτρολύτη πάχους 270 nm) εφαρμόζοντας τάση $V=2$ V για διαφορετικές θερμοκρασίες ($T=300-330$ K). **Ένθετο (κάτω αριστερά):** Κανονικοποιημένη καμπύλη ‘master curve’ $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ στο σημείο αναφοράς (t_{EP}, I_{EP}). **Ένθετο (πάνω δεξιά):** Ευκίνητο ιοντικό φορτίο q συναρτήσει της θερμοκρασίας T .

Το ρεύμα πόλωσης εκφράζεται σε λογαριθμική κλίμακα και παρουσιάζει καθαρά δυο γραμμικές περιοχές (σχήμα 27α). Μια γραμμική περιοχή σε μικρότερους χρόνους με αρνητική κλίση ($\text{slope}_1 < 0$) και μια δεύτερη γραμμική περιοχή σε μεγαλύτερους χρόνους με αρνητικότερη κλίση ($\text{slope}_2 < \text{slope}_1 < 0$). Οι γραμμικές αυτές περιοχές φανερώνουν δύο εν σειρά μηχανισμούς πόλωσης που ακολουθούν εκθετικό νόμο. Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και παλαιότερα σε μια ευρύτερη κατηγορία υλικών^{14, 16} και συνδέεται άμεσα με την άμορφη φύση του ηλεκτρολύτη¹⁷.

Στο ένθετο του σχήματος 27 (κάτω αριστερά) έχει σχεδιαστεί η κανονικοποιημένη καμπύλη ‘master curve’ $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ στο σημείο αναφοράς (t_{EP}, I_{EP}). Στο πάνω δεξιά ένθετο έχει υπολογιστεί το ευκίνητο ιοντικό φορτίο q συναρτήσει της θερμοκρασίας T , όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων $I(t)$ του βασικού σχήματος. Από την κανονικοποιημένη καμπύλη, φαίνεται πως όλες οι αποκρίσεις συμπίπτουν σε μια και μοναδική απόκριση $I/I_{EP} - t/t_{EP}$. Το γεγονός αυτό φανερώνει πως με τη μεταβολή της θερμοκρασίας (εντός των δεδομένων ορίων της T) δεν μεταβάλλεται ο μηχανισμός μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, το μόνο που συμβαίνει είναι η

αύξηση της ευκινησίας μ , των ιόντων δίχως να παρατηρείται κάποιου είδους μόνιμη ή ηλεκτροχημική διεργασία στον ηλεκτρολύτη. Όπως θα περιγραφεί εκτενέστερα και στο επόμενο κεφάλαιο, το φαινόμενο ύπαρξης μιας master curve με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, συναντάται σε μεγάλο πλήθος άμορφων ηλεκτρολυτών ή και άμορφων υλικών και είναι γνωστό σαν Υπέρθωση Χρόνου-Θερμοκρασίας (Time-Temperature-Superposition ή TTS)³³⁻³⁵. Επίσης από την γραφική $q - T$ (δεξιό άνω ένθετο), φαίνεται πως το ευκίνητο ιοντικό φορτίο δεν μεταβάλλεται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία T . Το πειραματικό αυτό δεδομένο αποτελεί μια ακόμη ένδειξη για το ότι δεν παρατηρούνται δευτερεύοντα φαινόμενα όπως για παράδειγμα είναι η δημιουργία ιοντικών φορέων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Δηλαδή η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί αποκλειστικά στην αύξηση της ευκινησίας μ των ιόντων.

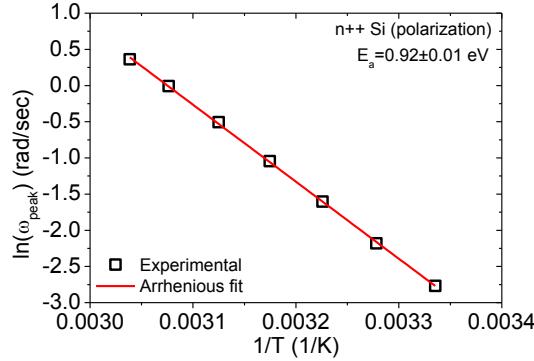


Σχήμα 28. Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\chi''(f)$ για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της μέτρησης όπως προκύπτει από τις σχέσεις (23) και (24) του κεφαλαίου 3.

Στο σχήμα 28 έχει υπολογιστεί το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\chi''(f)$ για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της μέτρησης όπως προκύπτει από τις σχέσεις (23) και (24) του κεφαλαίου 3 (άθροισμα διαδικασιών Debye). Θα πρέπει να τονιστεί ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, η καμπύλη μεταφέρεται κατά μήκος του οριζόντιου άξονα. Στην παρούσα περίπτωση η πόλωση/ αποπόλωση του ηλεκτρολύτη οφείλεται σε φαινόμενα δημιουργίας περιοχής φορτίου χώρου (ή φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων²², electrode polarization ή EP) μέσα σε αυτόν λόγω της εξαιρετικά χαμηλής συχνότητας στην οποία παρατηρούνται τα φαινόμενα (<Hz). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λεπτομερέστερη ανάλυση των μηχανισμών πόλωσης συναρτήσει της συχνότητας (για εύρος 1 mHz - 1MHz) θα περιγραφεί στην αρχή του επόμενου κεφαλαίου.

Μπορεί να δειχθεί ότι η συχνότητα ω_{peak} ($=\omega_{EP}=1/t_{EP}$, συχνότητα ολοκλήρωσης πόλωσης του ηλεκτροδίου) στην οποία παρατηρείται το μέγιστο του φανταστικού μέρους του χ'' συναρτήσει της θερμοκρασίας ακολουθεί συμπεριφορά τύπου Arrhenius³⁶ της σχέσης (1), από την οποία μπορεί να προσδιοριστεί μια ενέργεια ενεργοποίησης E_a . Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ένα ποσοτικό μέγεθος των ενεργειακών απαιτήσεων της διαδικασίας της πόλωσης. Η μικρότερη ενέργεια

ενεργοποίησης, αντιστοιχεί σε ευκολότερη διαδικασία πόλωσης. Η συμπεριφορά Arrhenius φαίνεται στο σχήμα 29.



Σχήμα 29. Συμπεριφορά Arrhenius της συχνότητας ω_{peak} που αντιστοιχεί στην κορυφή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T , όπως προκύπτει από την κορυφή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T .

$$\omega_{peak} \propto \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right] \quad (1)$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a=0.92\pm 0.01$ eV, η οποία είναι παρόμοια με άλλες περιπτώσεις πολυμερικών ηλεκτρολυτών με αγωγιμότητες που κυμαίνονται μεταξύ 10^{-8} και 10^{-10} S/cm³⁷.

Συνήθως στους πρωτονικούς αγωγούς, το πρωτόνιο βρίσκεται ανάμεσα σε ηλεκτραρνητικές θέσεις όπως για παράδειγμα ανάμεσα σε άτομα O και N . Στο παρελθόν χρησιμοποιώντας ημιεμπειρικές μεθόδους, υπολογίστηκε ο φραγμός δυναμικού για τη μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα άτομο O σε ένα γειτονικό για διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων (για $R-O-H\cdots O-R$ συμπλέγματα)³⁸. Για σχετικά μεγάλες αποστάσεις $O-O$ (>280 pm), ο φραγμός αυτός υπολογίστηκε ~ 1 eV. Για μικρότερες $O-O$ αποστάσεις (240-280 pm) ο φραγμός αυτός μειώνεται αισθητά (0.2-1eV). Αν λάβει κανείς υπ' όψιν τις θερμικές διακυμάνσεις των ατόμων O , ο φραγμός μειώνεται (~ 0.5 eV)³⁸. Πρόσφατα, μέσω της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) υπολογίστηκε ο φραγμός δυναμικού κατά την μετακίνηση ενός πρωτονίου στο εξωτερικό 'κέλυφος' ενός μορίου POM του 12-φοσφο-βολφραμικού οξέος³⁹. Η ενέργεια ενεργοποίησης της μετακίνησης αυτής υπολογίστηκε $E_{inPOM,AN}=1.06$ eV στην περίπτωση του άνυδρου POM , ενώ στην περίπτωση του ένυδρου POM η ενέργεια αυτή μειώνεται στα $E_{inPOM,EN}=0.11$ eV.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η αφυδάτωση του συγκεκριμένου POM , λαμβάνει χώρα έως και τους 250 °C⁴⁰ και ότι η θερμική ανόπτηση του POM τόσο κατά τη μέτρηση όσο και κατά την κατασκευή των διατάξεων δεν ξεπερνά τους 220 °C, είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι στην παρούσα περίπτωση το μόριο του POM βρίσκεται την ένυδρο φάση. Επιπλέον πρωτονικοί αγωγοί που αποτελούνται αποκλειστικά από

POM (χωρίς την προσθήκη πολυμερικής μήτρας) στην ένυδρο τους φάση, είναι γνωστοί στη βιβλιογραφία σαν εξαιρετικά γρήγοροι ιοντικοί αγωγοί με χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης (0.15-0.40 eV)³⁷. Οι παραπάνω, είτε θεωρητικές είτε πειραματικές ενέργειες ενεργοποίησης παρουσιάζονται στον πίνακα 1, μαζί με τους πιο πιθανούς μηχανισμούς ιοντικής μεταφοράς που ενδέχεται να λαμβάνουν χώρα στο παρόν σύστημα.

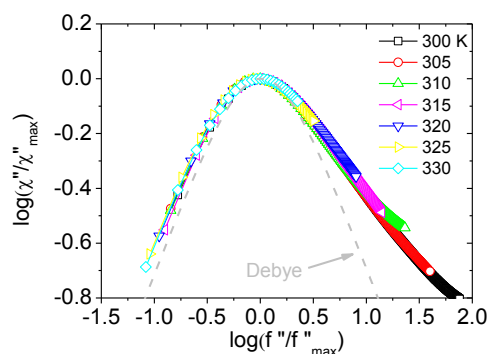
Μικροσκοπική / πρωτονική (διηλεκτρική) πόλωση		Μακροσκοπική / πρωτονική (διηλεκτρική) πόλωση	
Πιθανός μηχανισμός	E_a (eV)	Πιθανός μηχανισμός	E_a (eV)
Τοπική πρωτονική πόλωση στο μόριο του <i>POM</i> (άνυδρη)	$E_{inPOM,A} \sim 1^{39}$	Μακροσκοπική πόλωση μέσω φαινομένων μεταφοράς από <i>POM</i> σε <i>POM</i> για μεγάλες <i>O-O</i> αποστάσεις (>280 pm) του δικτύου των δεσμών υδρογόνου της μήτρας	$E_{mac1} \sim 1^{38}$
Τοπική πρωτονική πόλωση στο μόριο του <i>POM</i> (ένυδρη)	$E_{inPOM,E} \sim 0.1^{39}$	Μακροσκοπική πόλωση μέσω φαινομένων μεταφοράς από <i>POM</i> σε <i>POM</i> για μικρές <i>O-O</i> αποστάσεις (<280 pm) του δικτύου των δεσμών υδρογόνου της μήτρας	$0.2 < E_{mac2}^{38} < 1$

Πίνακας 1. Θεωρητικές και πειραματικές ενέργειες ενεργοποίησης, μαζί με τους πιο πιθανούς μηχανισμούς ιοντικής μεταφοράς που ενδέχεται να λαμβάνουν χώρα στο παρόν σύστημα.

Δεδομένων των χαρακτηριστικών κορυφών του χ'' στην περιοχή των mHz, τα φαινόμενα που ανιχνεύονται σε αυτή την τάξη μεγέθους συχνοτήτων είναι μακροσκοπικά (διεπιφανειακά ή φαινόμενα περιοχής φορτίου χώρου)⁴¹. Στην πραγματικότητα μέσω των μετρήσεων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ανιχνεύονται τα μακροσκοπικά φαινόμενα πρωτονικής μεταφοράς από και προς τα ηλεκτρόδια. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης του πίνακα 1, καθώς επίσης και το γεγονός ότι για μακροσκοπική ιοντική μεταφορά, το περιοριστικό βήμα (ή το πιο ενεργειακά απαιτητικό), είναι η μετακίνηση πρωτονίων από *POM* σε *POM* μέσω του δικτύου δεσμών υδρογόνου της μήτρας (οξυγόνα των *C=O* και *-C-O-C* ομάδων). Στην παρούσα περίπτωση τα μόρια του *POM* δεν είναι

πιθανό να βρίσκονται αποκλειστικά στην άνυδρή τους φάση, οπότε ο επικρατέστερος φραγμός δυναμικού που μετράται από τη διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι αυτός της μετακίνησης πρωτονίων από POM σε POM για μεγάλες O-O αποστάσεις (>280 pm) του δικτύου των δεσμών υδρογόνου της μήτρας ($E_{mac1} \sim 1$ eV).

Στο σχήμα 30, σχεδιάζεται ξανά το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας (του σχήματος 27). Αυτή τη φορά σχεδιάζεται η κανονικοποιημένη καμπύλη (master curve) σαν $\log(\chi''/\chi''_{max}) - \log(f/f_{max})$ στο σημείο αναφοράς της κορυφής (f_{max}, χ''_{max}). Όπου χ''_{max} είναι το μέγιστο της διαπερατότητας για κάθε θερμοκρασία και f_{max} είναι η συχνότητα που αντιστοιχεί σε κάθε μέγιστο. Στο ίδιο διάγραμμα έχει επίσης σχεδιαστεί για λόγους σύγκρισης και η κλασική διαδικασία Debye της εξίσωσης (φανταστικό μέρος της εξίσωσης (24) του κεφαλαίου 3).

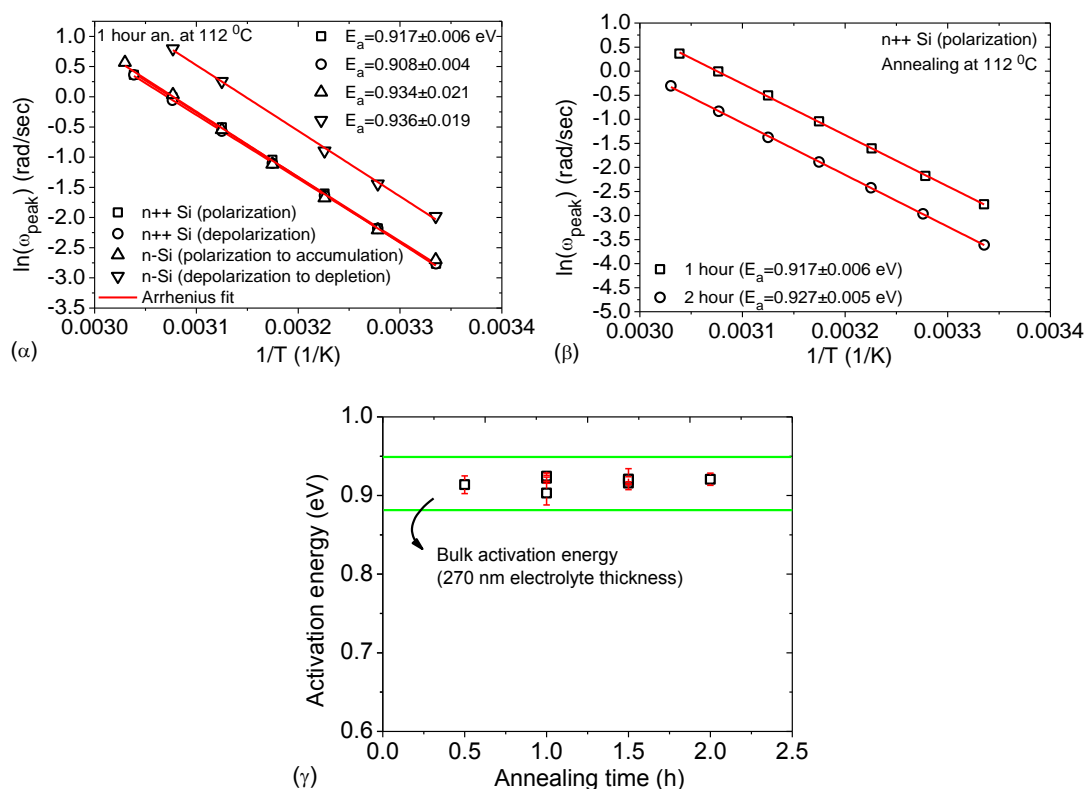


Σχήμα 30. Κανονικοποιημένο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\log(\chi''/\chi''_{max}) - \log(f/f_{max})$ στο σημείο αναφοράς της κορυφής (f_{max}, χ''_{max}), για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της μέτρησης ($T=300-330$ K). Η διακεκομμένη καμπύλη παριστάνει την διαδικασία Debye.

Το προφανέστερο συμπέρασμα που εξάγεται από το διάγραμμα αυτό είναι ότι η διαδικασία πόλωσης δεν μπορεί να προσεγγιστεί με μια απλή διαδικασία Debye⁴², όπως άλλωστε και στις περισσότερες των περιπτώσεων της συμπυκνωμένης ύλης. Εναλλακτικά μπορεί να ειπωθεί ότι η διαδικασία πόλωσης του ηλεκτροδίου δεν μπορεί να περιγραφεί πλήρως μέσω της απόκρισης φόρτισης ενός κλασσικού πυκνωτή. Ωστόσο, στο επόμενο κεφάλαιο θα περιγραφεί μια προσέγγιση της διαδικασίας πόλωσης με ένα κύκλωμα φόρτισης πυκνωτή. Η απόκλιση των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου από τη διαδικασία Debye (φόρτισης κλασσικού πυκνωτή μέσω αντίστασης) έχει αποδοθεί στο παρελθόν σε διαφορετικούς μηχανισμούς όπως η αυτοομοιότητα (fractal) της εμπέδισης ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου²², η πορώδης φύση ορισμένων ηλεκτροδίων⁴³ και η τραχύτητά τους⁴⁴⁻⁴⁵.

Στο σημείο αυτό γίνεται μια εκτενέστερη μελέτη της μέτρησης της E_a όπως προκύπτει από το διάγραμμα Arrhenius. Στο σχήμα 31α παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius στην περίπτωση πόλωσης/αποπόλωσης διάταξης τύπου MEOM, καθώς επίσης και διάγραμμα Arrhenius διάταξης τύπου MEOS για πόλωσή

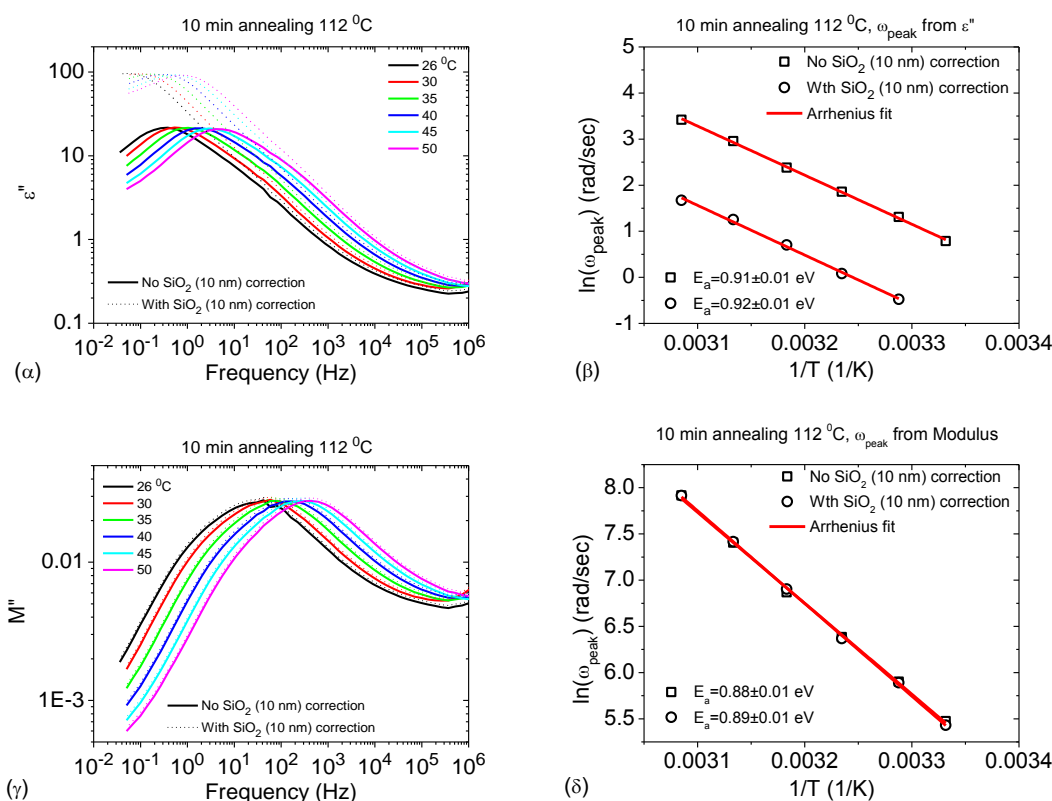
του προς την περιοχή της συσσώρευσης και αποπόλωσης από την περιοχή της συσσώρευσης του ημιαγωγού *Si*. Στην περίπτωση του n^{++} υποστρώματος, τόσο η πόλωση όσο και η αποπόλωση οδηγούν σε παρόμοια διαγράμματα Arrhenius, αφού όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο η απόκριση πόλωσης και αποπόλωσης της διάταξης αυτής είναι απολύτως όμοιες. Στην περίπτωση του n -*Si* υποστρώματος, όταν ο ημιαγωγός οδηγείται προς την κατάσταση συσσώρευσης (πόλωση), χαρακτηρίζεται από συγκέντρωση φορέων πλειονότητας στην διεπιφάνεια SiO_2/n -*Si*, τότε το διάγραμμα Arrhenius είναι ίδιο με την περίπτωση του n^{++} υποστρώματος. Όταν ο ημιαγωγός οδηγείται προς την κατάσταση της απογύμνωσης φορέων πλειονότητας (αποπόλωση από την συσσώρευση) τότε το διάγραμμα Arrhenius, διαφέρει από τα υπόλοιπα. Όταν ο ημιαγωγός οδηγείται προς την κατάσταση της απογύμνωσης φορέων πλειονότητας (εμφάνιση εξωγενούς χωρητικότητας SSC, βλέπε και 4.5.3), τότε δεν είναι σε θέση να ανιχνεύσει επαρκώς την ιοντική πόλωση του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την ολίσθηση του διαγράμματος Arrhenius σε μεγαλύτερες συχνότητες. Πρακτικά όμως σε όλες τις περιπτώσεις η ενέργεια ενεργοποίησης είναι σχεδόν η ίδια, με τις μεταξύ τους διαφορές να είναι μικρότερες του 2%.



Σχήμα 31. (α) Διάγραμμα Arrhenius στην περίπτωση πόλωσης/ αποπόλωσης διάταξης τύπου *MEOM*, καθώς επίσης και διάγραμμα Arrhenius διάταξης τύπου *MEOS* για πόλωσή του προς την περιοχή της συσσώρευσης και αποπόλωσης από την περιοχή της συσσώρευσης του υποστρώματος n -*Si*. (β) Διάγραμμα Arrhenius στην περίπτωση πόλωσης διάταξης τύπου *MEOM*, για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης πριν από την μέτρηση ($t_{\text{an}}=1-2$ h στους 112 °C). (γ) Ενέργειες ενεργοποίησης για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης ($t_{\text{an}}=0.5-2$ h στους 92 °C) διάταξης τύπου *MEOM*.

Στο σχήμα 31β φαίνεται το διάγραμμα Arrhenius στην περίπτωση πόλωσης διάταξης τύπου *MEOM*, για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης πριν από την μέτρηση ($t_{an}=1-2$ h στους 112 °C). Με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης παρατηρείται μια ολίσθηση του διαγράμματος Arrhenius σε μικρότερες συχνότητες. Η αύξηση του χρόνου ανόπτησης, έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση μεγαλύτερου ποσού υγρασίας από τον ηλεκτρολύτη, άρα και την πιο αργή απόκρισή του. Πρακτικά όμως η ενέργεια ενεργοποίησης παραμένει σταθερή. Τέλος στο σχήμα 31γ φαίνεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των ενεργειών ενεργοποίησης για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης ($t_{an}=0.5-2$ h στους 92 °C) της ίδιας διάταξης ($0.90-0.93$ eV).

Από το σχήμα 31 προκύπτει ότι τόσο ο τύπος του υποστρώματος του πυριτίου, όσο και ο χρόνος ανόπτησης δεν είναι κριτικής σημασίας όσον αφορά τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.



Σχήμα 32. (α) ϵ'' διάταξης *MEOM* (270 nm *POM/PMMA*) χωρίς και με διόρθωση της παρασιτικής χωρητικότητας του λεπτού οξειδίου (πάχους 10 nm) για διαφορετικές θερμοκρασίας μέτρησης. (β) Συμπεριφορά Arrhenius για τις δυο περιπτώσεις του σχήματος (α). (γ) M'' διάταξης *MEOM* (270 nm *POM/PMMA*) χωρίς και με την διόρθωση της παρασιτικής χωρητικότητας του λεπτού οξειδίου (10 nm) για διαφορετικές θερμοκρασίας μέτρησης. (δ) Συμπεριφορά Arrhenius για τις δυο περιπτώσεις του σχήματος (γ).

Στο σχήμα 32α παρουσιάζεται το μετρούμενο ϵ'' διάταξης *MEOM* (270 nm *POM-PMMA*) χωρίς και με διόρθωση της παρασιτικής χωρητικότητας (βλέπε σχέσεις (66)-(67) του κεφαλαίου 3) του λεπτού οξειδίου (πάχους 10 nm) συναρτήσει της

θερμοκρασίας. Από τα διαγράμματα Arrhenius του σχήματος β φαίνεται πως η ύπαρξη του οξειδίου δεν μεταβάλλει τη μετρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης (~0.9 eV). Αναλυτικότερα η συνολική μετρούμενη χωρητικότητα του συστήματος $SiO_2/POM-PMMA$ θεωρώντας δυο μη ιδανικούς σε σειρά πυκνωτές (με σύνθετη χωρητικότητα \tilde{C}_A και \tilde{C}_B), εκφράζεται σαν:

$$\frac{1}{\tilde{C}_T} = \frac{1}{\tilde{C}_A} + \frac{1}{\tilde{C}_B}$$

Με \tilde{C}_T τη σύνθετη χωρητικότητα του συστήματος $SiO_2/POM-PMMA$, \tilde{C}_A τη σύνθετη χωρητικότητα του $POM-PMMA$ και \tilde{C}_B την αντίστοιχη του λεπτού οξειδίου. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του συστήματος $SiO_2/POM-PMMA$, δίνεται από την σχέση:

$$\varepsilon_T'' = \frac{d_T \cdot d_A \cdot \varepsilon_B'^2 \cdot \varepsilon_A''}{(\varepsilon_A' \cdot d_B + \varepsilon_B' \cdot d_A)^2 + (\varepsilon_A'' \cdot d_B)^2} \quad (2)$$

ενώ λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς ε_A'' :

$$\varepsilon_A'' = \frac{d_T \cdot d_A \cdot \varepsilon_T'' \cdot \varepsilon_B'^2}{(\varepsilon_B' \cdot d_T - \varepsilon_T'' \cdot d_B)^2 + (\varepsilon_T'' \cdot d_B)^2} \quad (3)$$

Οι σχέσεις αυτές παράγονται από τις (66) και (67) του κεφαλαίου 3 (βλέπε αντίστοιχο τμήμα ανάλυσης παρασιτικών φαινομένων του πυκνωτή $MEOM$ την παρασιτική συνεισφορά του \tilde{C}_{FOX} να είναι πρακτικά αμελητέα), με $\tilde{\varepsilon}_A$ και $\tilde{\varepsilon}_B$ την διηλεκτρική διαπερατότητα των $POM-PMMA$ του λεπτού SiO_2 . d_A και d_B τα πάχη των στρωμάτων $POM-PMMA$ και SiO_2 αντίστοιχα. Το SiO_2 θεωρείται ότι είναι ένα διηλεκτρικό χωρίς απώλειες, άρα $\varepsilon_B'' = 0$ ⁴⁶.

Για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης, αν χρησιμοποιηθεί το σύνθετο Modulus \tilde{M} (σχήμα 32γ και δ), τότε τόσο η απόκριση του M'' , όσο και η ενέργεια ενεργοποίησης είναι απολύτως όμοιες και ανεξάρτητες από την ύπαρξη του λεπτού οξειδίου. Αν θεωρήσουμε μια σειριακή μέτρηση εμπέδισης τότε:

$$\tilde{Z}_T = \tilde{Z}_A + \tilde{Z}_B \Rightarrow \frac{1}{\tilde{C}_T} = \frac{1}{\tilde{C}_A} + \frac{1}{\tilde{C}_B}$$

με:

$$\frac{1}{\tilde{C}} = \frac{1}{C_0 \tilde{\varepsilon}} = \frac{\tilde{M}}{C_0}$$

με C_0 τη χωρητικότητα του κενού. Άρα:

$$\frac{\tilde{M}_T}{C_{0,T}} = \frac{\tilde{M}_A}{C_{0,A}} + \frac{\tilde{M}_B}{C_{0,B}}$$

$$M_T' + i \cdot M_T'' = \frac{C_{0,T}}{C_{0,A}} (M_A' + i \cdot M_A'') + \frac{C_{0,T}}{C_{0,B}} (M_B' + i \cdot M_B'')$$

Αν υποθέσουμε ότι $M_B'' = 0$ (γιατί $\varepsilon_B'' \approx 0$ ⁴⁶) τότε:

$$M_T'' = \frac{C_{0,T}}{C_{0,A}} M_A'' = \frac{d_A}{d_A + d_B} M_A'' = \frac{270}{280} M_A'' \approx M_A''$$

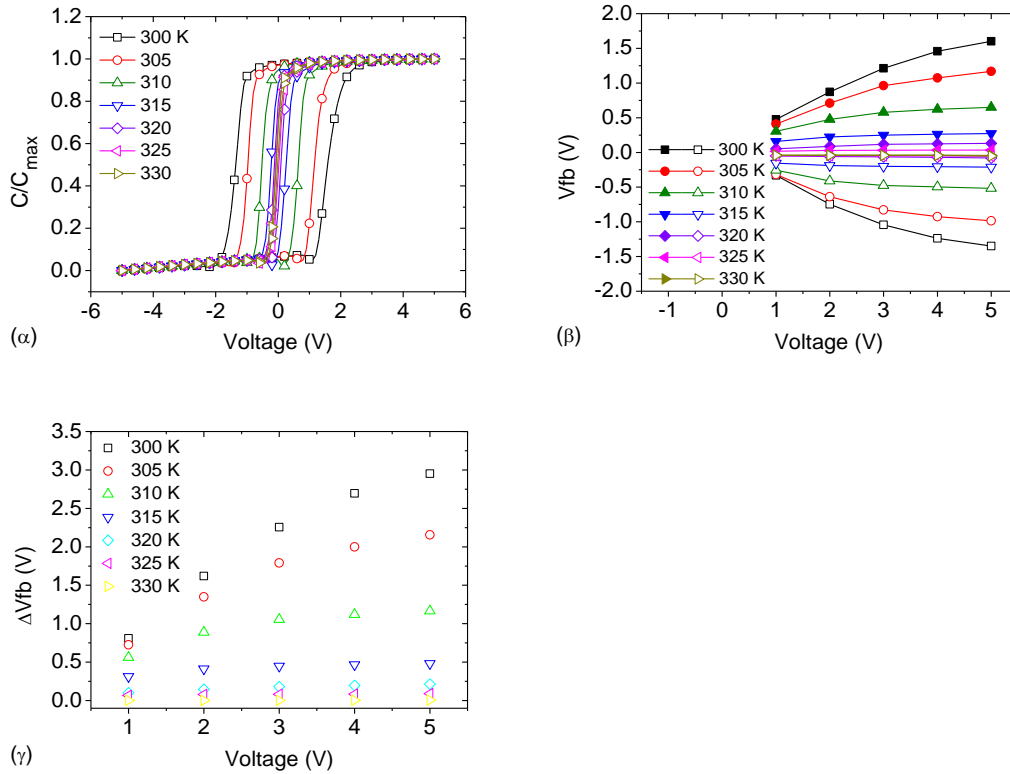
Από την τελευταία σχέση φαίνεται ότι όταν $d_A \gg d_B$, τότε το Modulus του συστήματος $SiO_2/POM-PMMA$ είναι πρακτικά το ίδιο με αυτό του $POM-PMMA$. Για το λόγο αυτό, τόσο οι αποκρίσεις όσο και οι γραφικές Arrhenius των σχημάτων 32γ και δ είναι απολύτως ίδιες.

4.6.2 Θερμοκρασία και υστέρηση της χαρακτηριστικής C-V

Στο σχήμα 33α παρουσιάζεται η C-V χαρακτηριστική πυκνωτών MEOS, για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της μέτρησης ($T=300-330$ K) διατηρώντας σταθερό τον ρυθμό σάρωσης των τάσεων ($dV/dt=1$ V/sec), μετά από ανόπτησή τους για 1 h στους 112 °C. Στο σχήμα αυτό επιδεικνύεται με απλό τρόπο πως αυξάνοντας τη θερμοκρασία τα φαινόμενα πόλωσης / αποπόλωσης του ηλεκτρολύτη γίνονται γρηγορότερα και αυτό γίνεται αντιληπτό από τον περιορισμό του παραθύρου υστέρησης. Τελικά στη θερμοκρασία των 325 K η υστέρηση εξαφανίζεται εντελώς. Σε αυτές τις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες η C-V χαρακτηριστική παίρνει την κλασσική μορφή της C-V πυκνωτή χωρίς υστέρηση. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το φαινόμενο του περιορισμού της υστέρησης είναι απολύτως αναστρέψιμο. Έτσι μειώνοντας τη θερμοκρασία μέτρησης η υστέρηση επανέρχεται. Με αυτόν τον τρόπο αποδεικνύεται το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη αύξηση των ιοντικών φαινομένων (π.χ. αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται και όχι σε άλλα μη αναστρέψιμα φαινόμενα όπως αντιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των όξινων μορίων.

Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία η ιοντική κίνηση γίνεται εντονότερη κατά τη διάρκεια πόλωσης/αποπόλωσης του ηλεκτρολύτη λόγω αύξησης της αγωγιμότητας (ή της ευκινησίας) των ιόντων. Οι μεταβολές της κατανομής του φορτίου ακολουθούν τον αργό ρυθμό σάρωσης της τάσης ($dV/dt=1$ V/sec), δημιουργώντας έτσι μια C-V χαρακτηριστική χωρίς υστέρηση. Όπως άλλωστε παρουσιάστηκε και στη γραφική 7β του παρόντος κεφαλαίου (C-V χαρακτηριστικές για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης των τάσεων dV/dt), το παράθυρο της υστέρησης μειώνεται καθώς ο ρυθμός dV/dt γίνεται πιο αργός. Παρόμοια υστέρηση, εξαρτώμενη από την θερμοκρασία,

παρουσιάστηκε πρόσφατα σε πολυμερικά τρανζίστορ⁴⁷. Η υστέρηση αυτή αποδόθηκε σε φαινόμενα χαλάρωσης των αλυσίδων διαφόρων πολυμερών (chain relaxation effects) και παρατηρήθηκε ότι περιορίζονταν καθώς η θερμοκρασία αυξάνονταν.



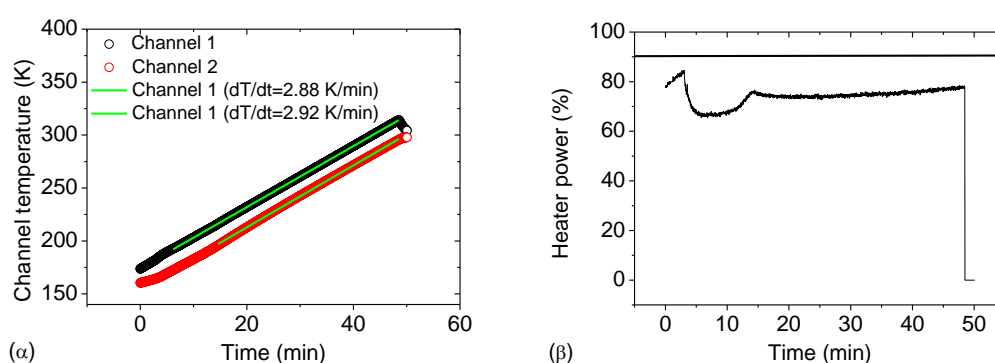
Σχήμα 33. (α) $C-V$ χαρακτηριστικές για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της μέτρησης ($T=300-330$ K) για ρυθμό σάρωσης των τάσεων 1 V/sec. (β) Ολίσθηση της τάσης V_{FB} συναρτήσει της κυκλικής τάσης σάρωσης όπως προκύπτει από το σχήμα (α). (γ) παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} ($V_{FB}^+ + |V_{FB}^-|$) συναρτήσει της κυκλικής σάρωσης των τάσεων όπως προκύπτει από το σχήμα (β).

Οι Herlogsson et al.⁴⁸ δεν παρατήρησε φαινόμενα υστέρησης σε πολυμερικά τρανζίστορ των οποίων το διηλεκτρικό που διαμόρφωνε την αγωγιμότητα του ημιαγωγού ήταν ο ηλεκτρολύτης $P(VPA)-AA$. Ο ηλεκτρολύτης αυτός είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι παρουσιάζει γρήγορα ιοντικά φαινόμενα⁴⁹. Για να παρατηρήσει κανείς φαινόμενα υστέρησης σε τέτοιους γρήγορους ηλεκτρολύτες θα πρέπει (α) να μειωθεί η θερμοκρασία κατά την διάρκεια της μέτρησης $C-V$ (ή της μέτρησης $I-V$) ή (β) η μέτρηση $C-V$ (ή $I-V$) χαρακτηριστικής με αρκετά γρήγορο ρυθμό σάρωσης της τάσης⁵⁰. Με αυτόν τον τρόπο τα φαινόμενα πόλωσης / αποπόλωσης περιορίζονται στην χρονική κλίμακα του ρυθμού μεταβολής της τάσης δημιουργώντας έτσι τα φαινόμενα υστέρησης. Το αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται στην παρούσα περίπτωση του αργού ηλεκτρολύτη $PMMA$ με μόρια $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (με αγωγιμότητα $\sigma_{dc} \sim 10^{-12}$ S·cm⁻¹ και ευκινησία $\mu \sim 10^{-10}$ cm²·V⁻¹·sec⁻¹) όπως φαίνεται και στο σχήμα 33α. Στο σχήμα 33β παρουσιάζεται αναλυτικά η ολίσθηση της τάσης V_{FB} όπως προκύπτει από την $C-V$ του σχήματος 33α. Ξανά η τάση V_{FB} φαίνεται ότι

ανοίγει συμμετρικά προς θετικές και αρνητικές τιμές φανερώνοντας έτσι ίση ποσότητα ανιόντων ($H_2[PW_{12}O_{40}]^-$) και κατιόντων (H^+) στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ οξειδίου για θετικές και αρνητικές τιμές τάσεων αντίστοιχα. Στο σχήμα 33γ παρουσιάζεται η μείωση του παραθύρου υστέρησης καθώς αυξάνει η θερμοκρασία όπως προκύπτει από το προηγούμενο σχήμα.

4.7 Μετρήσεις θερμικά διεγερόμενων ρευμάτων αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents)

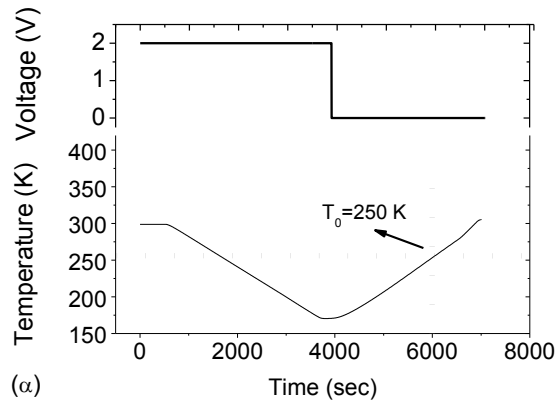
Στο τμήμα 4.6 έγινε μια μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη και τα αντίστοιχα φαινόμενα υστέρησης σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία δωματίου. Η μέθοδος των θερμικά διεγερόμενων ρευμάτων αποπόλωσης (TSDS) χρησιμοποιείται εδώ για τη μελέτη της αποπόλωσης του ηλεκτρολύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες (πρακτικά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου). Η διαδικασία που ακολουθείται για την ανίχνευση των ρευμάτων TSDC είναι η εξής. Ο ηλεκτρολύτης πολώνεται σε μια θερμοκρασία που είναι παρατηρήσιμα τα ιοντικά φαινόμενα μέσω μιας εξωτερικής τάσης (στην παρούσα περίπτωση, η θερμοκρασία δωματίου $T=300$ K). Στη συνέχεια μειώνεται η θερμοκρασία ενώ εξακολουθεί να παραμένει ο ηλεκτρολύτης πολωμένος μέσω της εξωτερικής τάσης. Όταν η θερμοκρασία φτάσει σε μια τιμή κατά την οποία τα φαινόμενα πόλωσης / αποπόλωσης ‘παγώνουν’, τότε αφαιρείται η εξωτερική τάση. Ακόμη και μετά την αφαίρεση της εξωτερικής τάσης σε χαμηλή θερμοκρασία, ο ηλεκτρολύτης παραμένει πολωμένος και η πόλωση του αυτή δεν απελευθερώνεται εφόσον δεν αυξηθεί η θερμοκρασία, οπότε δεν ανιχνεύεται κάποιο ρεύμα αποπόλωσης μέσω των ηλεκτροδίων.



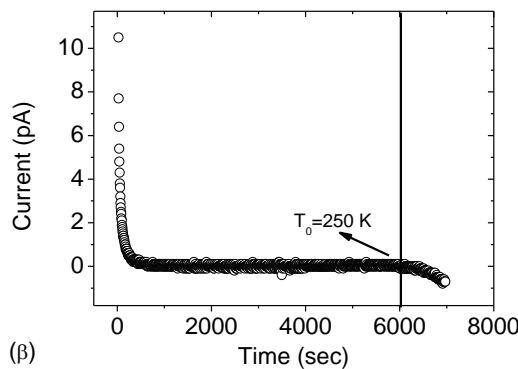
Σχήμα 34. (α) Γραμμικά αυξανόμενος ρυθμός της θερμοκρασίας όπως μετράται από τους δυο ανιχνευτές του θερμοστατικού (με $dT/dt=2.9$ K/min). (β) Επί τοις εκατό απόδοση των αντιστάσεων του θερμοστατικού κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.

Κατά την αύξησης της θερμοκρασίας, όταν αυτή ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή T_0 στην οποία ‘ξεπαγώνει’ η κίνηση των ιόντων, τότε ξεκινά και ανιχνεύεται ένα ρεύμα αποπόλωσης μέσω των εξωτερικών ηλεκτροδίων της διάταξης. Κατά τη

διάρκεια ανόδου της θερμοκρασίας, ανιχνεύεται το ρεύμα που προέρχεται από τη σταδιακή αποπόλωση του ηλεκτρολύτη κατά την άνοδο της θερμοκρασίας. Το ρεύμα αποπόλωσης αρχίζει να αυξάνει όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει την κρίσιμη θερμοκρασία T_0 .



(α)



(β)

Σχήμα 35. (α) Διαδικασία της μέτρησης TSDC. Εφαρμογή μιας τάσης πόλωσης σε θερμοκρασία δωματίου, μείωση της θερμοκρασίας, αφαίρεση της τάσης και στη συνέχεια αύξηση της θερμοκρασίας με γραμμικό ρυθμό. (β) Καταγραφή του ρεύματος αποπόλωσης σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Πριν από τα πρώτα πειράματα TSDC έγιναν ορισμένες δοκιμές του θερμοστατικού (Model 9700 της Oxford Instruments) για τον υπολογισμό του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας στην παρούσα πειραματική διάταξη. Έτσι στο σχήμα 34 φαίνεται η γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται (σχήμα 34α) καθώς επίσης και η επί τοις εκατό απόδοση λειτουργίας των αντιστάσεων θέρμανσης του θερμοστατικού (σχήμα 34β). Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται στη πειραματική διάταξη είναι οι 2.9 K/min (τα κανάλια A και B αναφέρονται σε διαφορετικούς ανιχνευτές της θερμοκρασίας στη πειραματική διάταξη). Επίσης από το σχήμα της επί τοις εκατό απόδοσης των αντιστάσεων θέρμανσης φαίνεται πως αυτές κατά τη λειτουργία τους δεν φτάνουν ποτέ το 100 % της απόδοσης τους. Με τον τρόπο αυτόν εξασφαλίζεται η γραμμική κλιμάκωση της θερμοκρασίας. Αν για παράδειγμα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας η απόδοση έφτανε το 100 % τότε δεν θα ήταν δυνατή η επίτευξη μιας γραμμικά αυξανόμενης

θερμοκρασίας, διότι οι αντιστάσεις δεν θα ήταν σε θέση να τροφοδοτήσουν το υπό μέτρηση δείγμα με θερμότητα. Για το λόγο αυτό, η γραμμικότητα της θερμοκρασιακής αύξησης ενδέχεται να καμπυλώνονταν. Επίσης, στις μετρήσεις αυτές, ο ρυθμός dT/dt θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλός, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η βαθμίδα θερμότητας στον όγκο του δείγματος.

Αφού εξασφαλίστηκε ένας γραμμικά αυξανόμενος ρυθμός της θερμοκρασίας, έγιναν οι μετρήσεις του θερμικά διεγερμένου ρεύματος αποπόλωσης. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι η διάταξη του ηλεκτρολυτικού πυκνωτή MEOS πλώθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με τάση $V=2$ V, μέχρι να επιτευχθεί η συνθήκη πλήρους πόλωσής του. Συνεχίζοντας να εφαρμόζεται η τάση αυτή, η θερμοκρασία μειώθηκε ως τους 160 K περίπου, μια αρκετά χαμηλή θερμοκρασία κατά την οποία αναμένεται να ‘παγώνουν’ τα ιοντικά φαινόμενα μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη. Αυτό συμβαίνει διότι σε χαμηλές θερμοκρασίες οι μοριακές κινήσεις των αλυσίδων του πολυμερούς ελαχιστοποιούνται και η μήτρα βρίσκεται σε μια εντελώς υαλώδη μορφή.

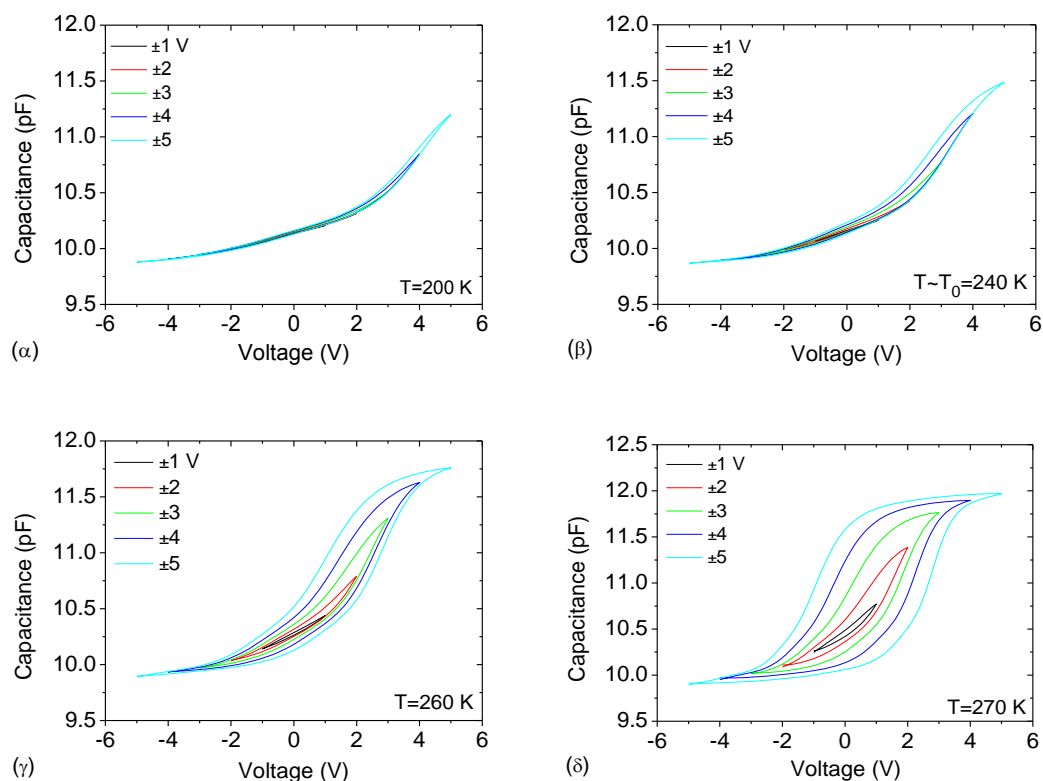
Στους 160 K, αφαιρείται η εξωτερική τάση και όπως είναι φυσιολογικό δεν παρατηρείται κάποιο ρεύμα αποπόλωσης. Η θερμοκρασία στη συνέχεια αυξάνει γραμμικά ανιχνεύοντας ταυτόχρονα και το ρεύμα αποπόλωσης κάθε χρονική στιγμή. Το ρεύμα αυτό παραμένει μηδενικό έως τους 250 K περίπου. Η θερμοκρασία αυτή δεν είναι άλλη από τη θερμοκρασία T_0 κατά την οποία ξεκινούν να εμφανίζονται φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη. Αναλυτικά η διαδικασία μέτρησης καθώς επίσης και το ρεύμα αποπόλωσης φαίνονται στο σχήμα 35α και β. Στην επόμενη παράγραφο γίνεται και ο συσχετισμός της παραπάνω μέτρησης με τα φαινόμενα υστέρησης Χωρητικότητας-Τάσης.

4.7.1 Συσχέτιση της υστέρησης των χαρακτηριστικών Χωρητικότητας – Τάσης και της μέτρησης TSDC

Για την επιβεβαίωση της τιμής της θερμοκρασίας T_0 , έγιναν συμπληρωματικές μετρήσεις $C-V$ σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T=200-270$ K). Το φαινόμενο αυτό ανιχνεύεται μέσω του περιορισμού της υστέρησης στη $C-V$ χαρακτηριστική. Στις μετρήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες, ο περιορισμός αυτός της υστέρησης οφείλεται στην αύξηση της ευκινησίας των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Μια τέτοια συμπεριφορά εδώ όμως δεν είναι λογική διότι σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες τα φαινόμενα πόλωσης / αποπόλωσης λόγω φαινομένων περιοχής φορτίου χώρου (από μετακίνηση ιόντων) περιορίζονται αισθητά.

Η θερμοκρασία κατά την οποία το φαινόμενο κίνησης των ιόντων ξεκινά να ανιχνεύεται είναι περίπου $T_0=240$ K όπως φαίνεται από τις $C-V$ του σχήματος 36 σε χαμηλές θερμοκρασίες για ρυθμό σάρωσης των τάσεων $dV/dt=1$ V/sec. Η θερμοκρασία αυτή είναι η θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρείται υστέρηση. Στο

σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι στη βιβλιογραφία, οι ημιεμπειρικές σχέσεις που περιέχουν τον όρο T_0 , η θερμοκρασία αυτή βρίσκεται γύρω στους 40-60 K κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη⁵¹⁻⁵⁴. Στον παρόν ηλεκτρολύτη όμως η θερμοκρασία αυτή είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη. Η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη POM/PMMA 5%/5% w/w όπως έχει προσδιοριστεί από μετρήσεις DSC (διαφορικής θερμιδομετρίας) είναι 370 K.



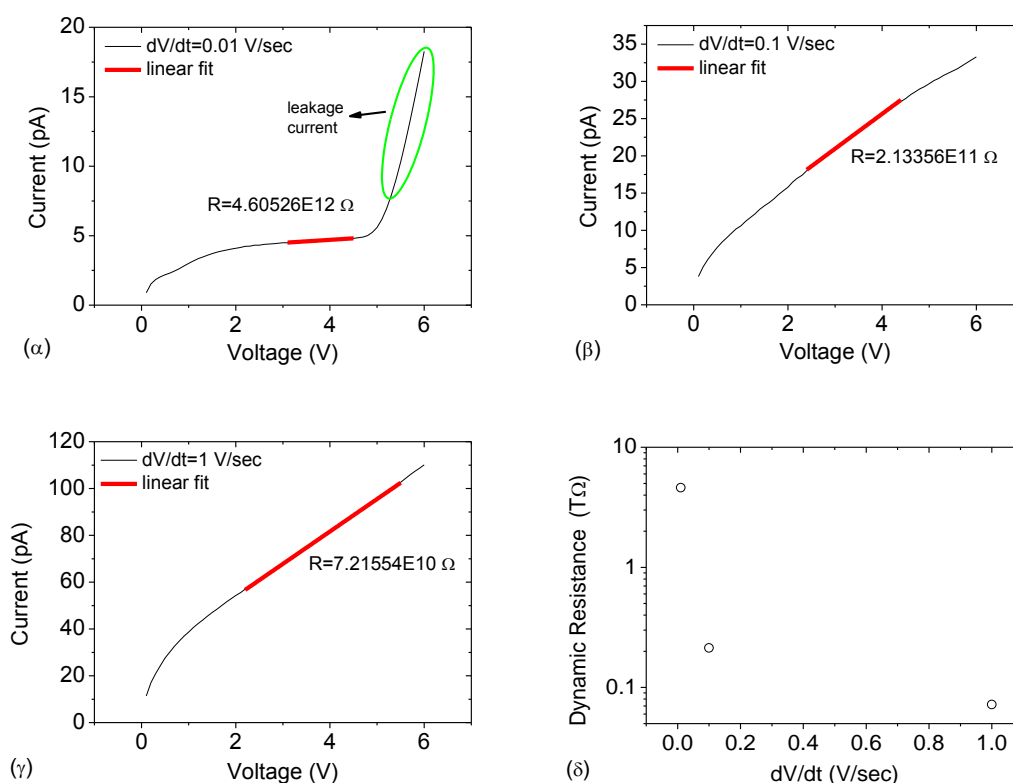
Σχήμα 36. Χαρακτηριστικές C-V για κυκλική σάρωση των τάσεων (με ρυθμό $dV/dt=1$ V/sec) σε διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της μέτρησης ($T=200-270$ K). Η υστέρηση ξεκινά να εμφανίζεται στους $T_0=240$ K.

4.8 Μετρήσεις χαρακτηριστικών Ρεύματος – Τάσης I-V και ανάλυση

Οι μετρήσεις Ρεύματος – Τάσης I-V, αποτελούν έναν εναλλακτικό τρόπο ποιοτικής μελέτης των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται αναλυτικά οι μετρήσεις χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης I-V των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών MEOM, καθώς επίσης και τα μεγέθη που προκύπτουν από την ανάλυση των χαρακτηριστικών αυτών. Οι μετρήσεις I-V έγιναν εφαρμόζοντας στο ηλεκτρόδιο της πύλης μια γραμμικά αυξανόμενη τάση και ανιχνεύοντας ταυτόχρονα το ρεύμα μέσω του υποστρώματος του πυριτίου. Συνολικά για τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί κλιμάκωσης των τάσεων (1, 0.1 και 0.01 V/sec) για τάσεις από 0 έως 6 V. Εκτός των

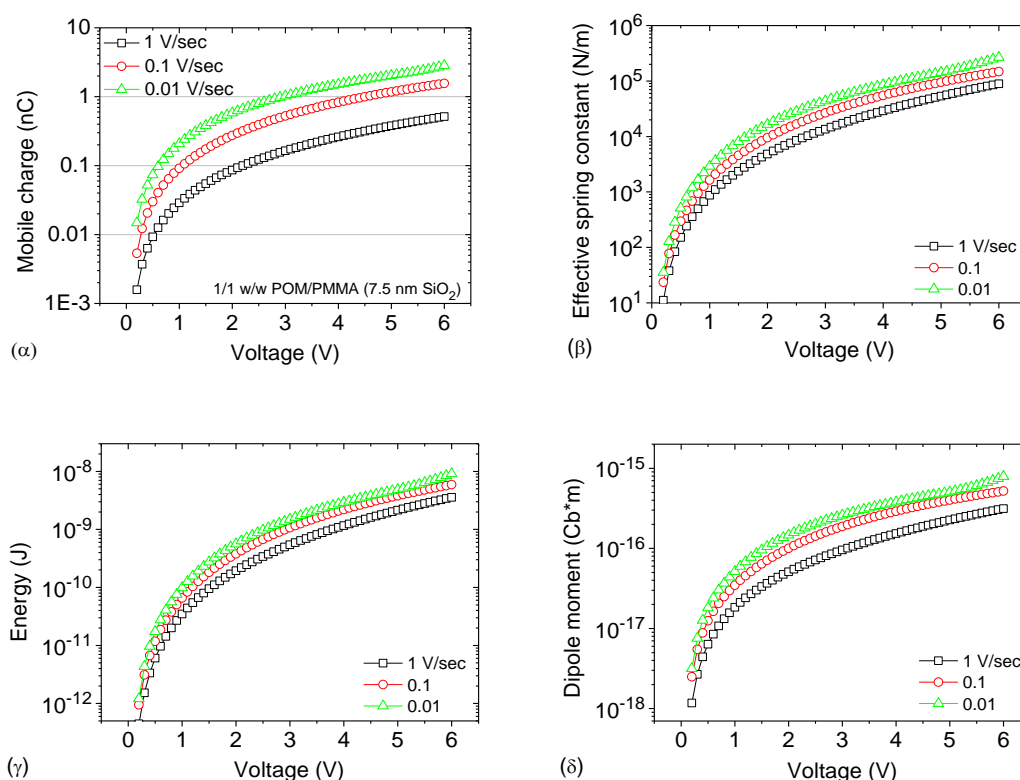
άλλων, η ανάλυση από τις χαρακτηριστικές $I-V$, αποσκοπεί στον υπολογισμό του κινούμενου φορτίου συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται διαγράμματα ευκίνητου φορτίου/ τάσης ($Q-V$). Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.1.5 του κεφαλαίου 3.

Οι χαρακτηριστικές $I-V$ για ρυθμούς σάρωσης των τάσεων 1-0.01 V/sec φαίνονται στο σχήμα 37α-γ. Στις χαρακτηριστικές αυτές διακρίνονται κάποιες γραμμικές περιοχές από τις οποίες μπορεί να προσδιοριστεί μια δυναμική αντίσταση R από τον κλασικό νόμο του Ohm. Η αντίσταση αυτή χαρακτηρίζεται ως δυναμική διότι κατά την εφαρμογή κάθε τάσης ο ηλεκτρολύτης δεν βρίσκεται σε ισορροπία. Οπότε κάθε εφαρμογή της τάσης, γίνεται για μεταβατική κατάσταση του ηλεκτρολύτη. Θα πρέπει να τονιστεί η εμφανής αύξηση του ρεύματος σε μεγάλες τάσεις (>5 V) στην περίπτωση του αργού ρυθμού σάρωσης των τάσεων $dV/dt=0.01$ V/sec). Η αύξηση αυτή εκφράζει το ρεύμα διαρροής που περνά διαμέσου της διάταξης και εμφανίζεται στην περίπτωση του αργού ρυθμού σάρωσης διότι τότε μετακινείται περισσότερο ευκίνητο ιοντικό φορτίο μέσα στον ηλεκτρολύτη και υποβοηθά την έγχυση των ηλεκτρονίων μέσα στον ηλεκτρολύτη από το υπόστρωμα μέσω του λεπτού οξειδίου.



Σχήμα 37. Χαρακτηριστικές $I-V$ του ηλεκτρολυτικού πυκνωτή για γραμμική σάρωση των τάσεων ίση με (α) 0.01 V/sec, (β) 0.1 V/sec και (γ) 1 V/sec. (δ) Δυναμική αντίσταση για κάθε ρυθμό dV/dt όπως προκύπτει από τις $I-V$ των σχημάτων (α)-(γ).

Στο σχήμα 37δ φαίνονται οι τιμές της δυναμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του ρυθμού dV/dt . Μιλώντας για δυναμική αντίσταση, είναι λογικό η τιμή της να εξαρτάται από το ρυθμό γραμμικής αύξησης της τάσης. Η αντίσταση αυτή όπως φαίνεται στο σχήμα 37δ αυξάνεται καθώς αυξάνει και ο ρυθμός dV/dt . Όπως θα δούμε και παρακάτω από τους υπολογισμούς του ευκίνητου φορτίου, το φορτίο αυτό αυξάνει καθώς μειώνεται ο ρυθμός dV/dt . Χρησιμοποιώντας δηλαδή πιο αργούς ρυθμούς dV/dt , ο ηλεκτρολύτης πολώνεται εντονότερα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ισχυρότερου εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η κατάσταση αυτή ανιχνεύεται σαν αύξηση της δυναμικής αντίστασης καθώς μειώνεται ο ρυθμός dV/dt .



Σχήμα 38. (α) Ευκίνητο φορτίο για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης της τάσης ($dV/dt=0.01-1$ V/sec) συναρτήσει της τάσης. **(β)** Ενεργός σταθερά του ελατηρίου K_{eff} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (σχέση (62) του κεφαλαίου 3). **(γ)** Ενέργεια E που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (σχέση (64) του κεφαλαίου 3). **(δ)** Μακροσκοπική διπολική ροπή μ του φιλμ του ηλεκτρολύτη συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (σχέση (63) του κεφαλαίου 3).

Στο σχήμα 38α έγιναν οι υπολογισμοί του ευκίνητου φορτίου συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης για τους τρεις διαφορετικούς ρυθμούς dV/dt (σύμφωνα με τις σχέσεις της παραγράφου 3.1.5). Θα πρέπει να τονιστεί ότι για τον υπολογισμό του ευκίνητου φορτίου, κατά κύριο λόγο στη διατριβή χρησιμοποιήθηκε το ολοκλήρωμα της απόκρισης $I(t)$. Η διαδικασία που χρησιμοποιείται εδώ αποτελεί έναν εναλλακτικό και προσεγγιστικό τρόπο υπολογισμού του ευκίνητου φορτίου, αφού το

φορτίο εξαρτάται από το ρυθμό αύξησης της τάσης dV/dt . Για αργούς ρυθμούς dV/dt , το ευκίνητο ιοντικό φορτίο είναι μεγαλύτερο. Έτσι όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός, τόσο περισσότερο χρόνο χρειάζεται η τάση για να φτάσει στην τελική της τιμή των 6 V, άρα κατά την εφαρμογή της κινεί μεγαλύτερο μέρος του ευκίνητου ιοντικού φορτίου που είναι ελεύθερο μέσα στο υμένιο του ηλεκτρολύτη.

Στα σχήματα 38β-δ έχει σχεδιαστεί η ενεργός σταθερά K_{eff} του ελατηρίου, η ενέργεια E που αποθηκεύεται στον ηλεκτρολύτη και η μακροσκοπική διπολική ροπή του μ . Από το σχήμα 38β φαίνεται ότι όσο πιο χαμηλός είναι ο ρυθμός σάρωσης της τάσης dV/dt , τόσο μεγαλύτερη είναι και η ενεργός σταθερά K_{eff} . Έτσι όσο πιο χαμηλός είναι ο ρυθμός dV/dt , τόσο εντονότερος είναι και ο διαχωρισμός των φορτίων μέσα στο υμένιο του ηλεκτρολύτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα με την μείωση του ρυθμού σάρωσης, να αναπτύσσεται εντονότερο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο υμένιο του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να υπολογίζεται μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς K_{eff} . Δηλαδή παρατηρείται η δημιουργία ενός ‘σκληρότερου’ ελατηρίου με τη μείωση του ρυθμού dV/dt . Όπως είναι φυσικό, με τη μείωση του dV/dt , υπολογίζεται μεγαλύτερη τιμή της αποθηκευμένης ενέργειας E στο υμένιο του ηλεκτρολύτη. Τέλος με τη μείωση του dV/dt υπολογίζεται επίσης μεγαλύτερη τιμή της μακροσκοπικής διπολικής ροπής μ . Η αύξηση αυτή είναι λογική διότι με τη μείωση του dV/dt , δημιουργείται ένα μακροσκοπικό ‘δίπολο’ μεγαλύτερης διπολικής ροπής εξαιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας ευκίνητου φορτίου.

4.9 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε εκτενώς ο ηλεκτρολύτης *POM/PMMA* με αναλογία βαρών 1/1 και πάχος υμενίου ~300 nm. Αρχικά παρουσιάστηκε η προκαταρκτική μελέτη η οποία αποδεικνύει καθαρά και κυρίως μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων ότι το υμένιο *POM/PMMA* είναι ένας ηλεκτρολύτης. Το συμπέρασμα αυτό στηρίζεται κυρίως στο γεγονός ότι τα φαινόμενα μεταφοράς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην υγρασία του περιβάλλοντος. Επιπλέον, συγκρίνοντας την απόκριση του παρόντος ηλεκτρολύτη με ηλεκτρολύτες *POM* αναφοράς, εξήχθη το συμπέρασμα ότι οι φορείς αγωγιμότητας είναι τα πρωτόνια H^+ . Λόγω παρουσίας υγρασίας, η ύπαρξη μεγαλύτερων ευκίνητων ιοντικών συμπλεγμάτων όπως είναι τα ιόντα H_3O^+ δεν μπορεί αποκλειστεί. Τα μακροσκοπικά φαινόμενα μεταφοράς ιόντων προς τα ηλεκτρόδια είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση φαινομένων υστέρησης των χαρακτηριστικών Χωρητικότητα-Τάσης σε διατάξεις πυκνωτών.

Ο ηλεκτρολύτης μελετήθηκε διεξοδικά μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας τόσο στο χώρο των χρόνων όσο και σε αυτόν των συχνοτήτων. Αποδείχτηκε ότι το *POM/PMMA* είναι ένα γραμμικό σύστημα και έτσι είναι δυνατή η μετάβαση από το χώρο των χρόνων σε αυτόν των συχνοτήτων και αντίστροφα. Εφόσον ελεγχθούν προσεκτικά διάφοροι παράμετροι απόκλισης (ηλεκτρονικό ρεύμα διαρροής διαμέσου της διάταξης, εξωγενή παρασιτικά

φαινόμενα, επίπεδο υγρασίας του ηλεκτρολύτη) κατά την διάρκεια μιας μέτρησης, οι δυο μέθοδοι φασματοσκοπίας (στο χώρο των χρόνων και συχνοτήτων) καταλήγουν σε ισοδύναμα αποτελέσματα μέσω διακριτού ή αναλυτικού μετασχηματισμού Fourier.

Τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικά μεγέθη του διηλεκτρικού φάσματος, όπως αυτό της κορυφής του χ'' , ακολουθούν μια συμπεριφορά Arrhenius, με ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης του ενός eV. Από την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, κατασκευάστηκε ένα ποιοτικό μοντέλο του πιθανότερου μικροσκοπικού φραγμού δυναμικού ενός συμβάντος υπερπήδησης (hopping) ενός πρωτονίου, από μια όξινη σε μία βασική θέση του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*. Η ενέργεια ενεργοποίησης δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από τον χρόνο ανόπτησης του ηλεκτρολύτη, ενώ είναι σχετικά αναίσθητη από το λεπτό οξειδίο απομόνωσης. Η θερμοκρασία επηρεάζει εξίσου τα φαινόμενα υστέρησης του ηλεκτρολύτη, αφού παρατηρείται μείωση της υστέρησης με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Με μετρήσεις TDSC μελετήθηκε η διαδικασία ‘απελευθέρωσης’ της κατάστασης πόλωσης του ηλεκτρολύτη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις αυτές συσχετίστηκαν με μετρήσεις υστέρησης του ηλεκτρολύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος, οι μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης αποτελούν μια εναλλακτική μέθοδο μελέτης των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς, εξάγοντας μεγέθη όπως είναι η μακροσκοπική διπολική ροπή του ηλεκτρολύτη κατά την πόλωσή του.

Στο κεφάλαιο αυτό, η μελέτη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* περιορίστηκε σε σταθερές αναλογίες αναλογία βαρών *POM/PMMA* (1/1 w/w) και σταθερό πάχος υμενίου (~ 300 nm). Στο επόμενο κεφάλαιο θα παρουσιαστεί μια σειρά μελετών όπως είναι η επίδραση του πάχους του ηλεκτρολύτη, της συγκέντρωσης των μορίων *POM* και της υγρασίας στα φαινόμενα μεταφοράς αυτού. Η μελέτη αυτή έχει σκοπό την κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*, καθώς επίσης και την αναζήτηση τρόπων βελτίωσης των ιδιοτήτων του.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E. Kapetanakis, A. M. Douvas, D. Velessiotis, E. Makarona, P. Argitis, N. Glezos and P. Normand, *Organic Electronics* **10** (4), 711-718 (2009).
2. D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, 3rd ed. (IEEE Press ; Wiley, 2006).
3. E. Kapetanakis, A. M. Douvas, D. Velessiotis, E. Makarona, P. Argitis, N. Glezos and P. Normand, *Advanced Materials* **20** (23), 4568-4574 (2008).
4. Q. Lai, L. Zhang, Z. Li, W. F. Stickle, R. S. Williams and Y. Chen, *Applied Physics Letters* **95** (21), 213503 (2009).
5. J. Maserjian, *Journal of Vacuum Science and Technology* **11** (6), 996-1003 (1974).
6. M. Depas, B. Vermeire, P. W. Mertens, R. L. Van Meirhaeghe and M. M. Heyns, *Solid-State Electronics* **38** (8), 1465-1471 (1995).
7. W.-K. Shih, E. X. Wang, S. Jallepalli, F. Leon, C. M. Maziar and A. F. Tasch, *Solid-State Electronics* **42** (6), 997-1006 (1998).
8. S. Chao and M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **109** (7), 2197-2199 (1987).
9. K. Kaneto, T. Asano and W. Takashima, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **30** (2A), L215-L217 (1991).
10. L. G. Kaake, Y. Zou, M. J. Panzer, C. D. Frisbie and X. Y. Zhu, *Journal of the American Chemical Society* **129** (25), 7824-7830 (2007).
11. J. D. Yuen, A. S. Dhoot, E. B. Namdas, N. E. Coates, M. Heeney, I. McCulloch, D. Moses and A. J. Heeger, *Journal of the American Chemical Society* **129** (46), 14367-14371 (2007).
12. M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, *Journal of Applied Physics* **58** (2), 736-740 (1985).
13. G. Frenning and M. Stromme, *Journal of Applied Physics* **90** (11), 5570-5575 (2001).
14. A. K. Jonscher, *Universal relaxation law, a sequel to Dielectric relaxation in solids*. (Chelsea Dielectrics Press, London, 1996).
15. A. K. Jonscher, *Journal of Physics D: Applied Physics* **32** (14), R57 (1999).
16. A. K. Jonscher, *Journal of Materials Science* **16** (8), 2037-2060 (1981).
17. H. Kliem, *Dielectrics and Electrical Insulation*, *IEEE Transactions on* **12** (4), 709-718 (2005).
18. G. Williams and D. C. Watts, *Transactions of the Faraday Society* **66** (0), 80-85 (1970).
19. F. Lin, Y. Wang and M. Lonergan, *Journal of Applied Physics* **104** (10), - (2008).
20. J. Ross Macdonald, *Journal of Non-Crystalline Solids* **197** (2-3), 83-110 (1996).
21. M. E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pébère, A. L. Bunge, E. A. White, D. P. Riemer and M. Musiani, *Journal of the Electrochemical Society* **160** (6), C215-C225 (2013).
22. I. Paul Ben, S. T. Mark, C. Andreas, L. Evgeniya and F. Yuri, *Measurement Science and Technology* **24** (10), 102001 (2013).
23. A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro and F. Kremer, *Physical Review B* **80** (18), 184301 (2009).

24. H. Ohshima, *Electrical phenomena at interfaces and biointerfaces : fundamentals and applications in nano-, bio-, and environmental sciences*. (Wiley, Hoboken, N.J., 2012).
25. M. Farahani, H. Borsi and E. Gockenbach, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on **13** (2), 383-393 (2006).
26. R. Nozaki and S. Mashimo, *The Journal of Chemical Physics* **87** (4), 2271-2277 (1987).
27. OriginPro 8 Reference Manual.
28. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd ed. (Wiley, New York, 2001).
29. M. E. Baird, *Reviews of Modern Physics* **40** (1), 219-227 (1968).
30. A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*. (Chelsea Dielectrics Press, London, 1983).
31. R. N. Hampton, G. A. Saunders, A. M. Stoneham and J. H. Harding, *Journal of Nuclear Materials* **154** (2-3), 245-252 (1988).
32. M. Farahani, H. Borsi and E. Gockenbach, *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **13** (2), 383-393 (2006).
33. D. L. Sidebottom, *Reviews of Modern Physics* **81** (3), 999-1014 (2009).
34. A. Palui, B. Deb and A. Ghosh, *Journal of Applied Physics* **114** (8), - (2013).
35. B. Roling, A. Happe, K. Funke and M. D. Ingram, *Physical Review Letters* **78** (11), 2160-2163 (1997).
36. P. Bräunlich, *Thermally stimulated relaxation in solids*. (Springer-Verlag, Berlin ; New York, 1979).
37. P. Colomban, *Proton conductors : solids, membranes, and gels--materials and devices*. (Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 1992).
38. K. D. Kreuer, *Chemistry of Materials* **8** (3), 610-641 (1996).
39. M. J. Janik, R. J. Davis and M. Neurock, *Journal of the American Chemical Society* **127** (14), 5238-5245 (2005).
40. U. Mioč, M. Davidović, N. Tjapkin, P. Colomban and A. Novak, *Solid State Ionics* **46** (1-2), 103-109 (1991).
41. K.-C. Kao, *Dielectric phenomena in solids : with emphasis on physical concepts of electronic processes*. (Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2004).
42. W. Dieterich and P. Maass, *Chemical Physics* **284** (1-2), 439-467 (2002).
43. J.-P. Candy, P. Fouilloux, M. Keddad and H. Takenouti, *Electrochimica Acta* **26** (8), 1029-1034 (1981).
44. G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **176** (1-2), 275-295 (1984).
45. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo and L. O. S. Bulhões, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **452** (2), 229-234 (1998).
46. A. Serghei, M. Tress and F. Kremer, *The Journal of Chemical Physics* **131** (15), - (2009).
47. N.-J. Yang, C.-S. Liao and S.-A. Chen, *Advanced Functional Materials* **9999** (9999), NA (2010).
48. L. Herlogsson, X. Crispin, N. D. Robinson, M. Sandberg, O. J. Hagel, G. Gustafsson and M. Berggren, *Advanced Materials* **19** (1), 97-+ (2007).
49. O. Larsson, E. Said, M. Berggren and X. Crispin, *Advanced Functional Materials* **19** (20), 3334-3341 (2009).

50. M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödiauer, H. Neugebauer and N. Sariciftci, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **140** (7), 735-750 (2009).
51. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews I.* (Elsevier, London, 1987).
52. N. K. Karan, D. K. Pradhan, R. Thomas, B. Natesan and R. S. Katiyar, *Solid State Ionics* **179** (19-20), 689-696 (2008).
53. V. D. Noto, V. Zago, G. Pace and M. Fauri, *Journal of the Electrochemical Society* **151** (2), A224-A231 (2004).
54. B. Roling, *Journal of Non-Crystalline Solids* **244** (1), 34-43 (1999).

Μελέτη μεταβολής φυσικοχημικών παραμέτρων του ηλεκτρολύτη POM/PMMA

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε μια σειρά πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης που έχει στα διεπιφανειακά φαινόμενα και φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του POM/PMMA, η μεταβολή φυσικοχημικών παραμέτρων του. Τέτοιες παράμετροι είναι το πάχος του, η συγκέντρωση των όξινων μορίων POM μέσα στη μήτρα του PMMA και το επίπεδο της απορροφημένης υγρασίας του ηλεκτρολύτη από το περιβάλλον. Κατά κύριο λόγο, μελετήθηκε η επίδραση των παραπάνω παραμέτρων στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πυκνωτών MEOS μέσω μετρήσεων C-V και I-V καθώς επίσης και μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας πυκνωτών τύπου MEOM. Η μελέτη του κεφαλαίου αυτού αποδεικνύει ότι η μεταβολή των παραμέτρων αυτών, επηρεάζει άμεσα τόσο τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη (ενέργεια ενεργοποίησης, DC ιοντική αγωγιμότητα, ευκινησία κτλ), όσο και τη λειτουργία διατάξεων (υστέρηση ηλεκτρολυτικών πυκνωτών MEOS).

5.1 Μελέτη επίδρασης του πάχους του ηλεκτρολύτη POM/PMMA

Στο τμήμα 5.1, έγινε μια σειρά πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης που έχει στις ιδιότητες ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη, η αλλαγή του πάχους του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* με αναλογία βάρους 1/1 (ή 5%/5% w/w σε διάλυμα PGMEA). Κατά κύριο λόγο, μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής του πάχους στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πυκνωτών *MEOS* μέσω μετρήσεων *C-V* και *I-V* καθώς επίσης και μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε πυκνωτές τύπου *MEOM*.

Αρχικά μελετήθηκαν δυο ακραίες περιπτώσεις πάχους ηλεκτρολύτη, στη νανοκλίμακα και στη μικροκλίμακα. Όπως αποδεικνύεται, στο σύνολο του φάσματος της διηλεκτρικής απόκρισης του ηλεκτρολύτη (mHz- MHz), στην περίπτωση παχιού ηλεκτρολύτη ($d > 1 \mu\text{m}$) μπορούν να προσδιοριστούν όλοι οι μηχανισμοί απώλειας και αποθήκευσης ενέργειας του διηλεκτρικού (μικροσκοπική πόλωση, ιοντική αγωγιμότητα, διεπιφανειακά φαινόμενα). Αντίθετα, σε ηλεκτρολύτες πάχους το οποίο κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες νανόμετρα ($50 \text{ nm} < d < 800 \text{ nm}$), τα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας δεν εντοπίζονται εύκολα, διότι 'επικαλύπτονται' από τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Στη συνέχεια γίνεται μια εκτενής μελέτη των ιδιοτήτων ηλεκτρολυτών με πάχος στην περιοχή της νανοκλίμακας. Η μελέτη αυτή συμπληρώνεται και από ορισμένες φασματοσκοπικές μελέτες (στην περιοχή του υπεριώδους) των υμενίων με διαφορετικά πάχη ηλεκτρολύτη. Η μελέτη του κεφαλαίου αυτού αποδεικνύει ότι το πάχος του ηλεκτρολύτη είναι μια φυσική παράμετρος ιδιαίτερης επίδρασης στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τόσο των φαινομένων μεταφοράς, όσο και της συμπεριφοράς ηλεκτρολυτικών διατάξεων.

5.1.1 Μελέτη ακραίων περιπτώσεων πάχους του ηλεκτρολύτη

Στην παράγραφο 5.1.1, μελετάται η περίπτωση του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* με σταθερή αναλογία βάρους 1/1 (συγκεκριμένα 5%/5% w/w σε διάλυμα PGMEA). Αρχικά μελετάται η διηλεκτρική απόκριση ηλεκτρολύτη μεγάλου πάχους (8 μm) μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και συχνοτήτων.

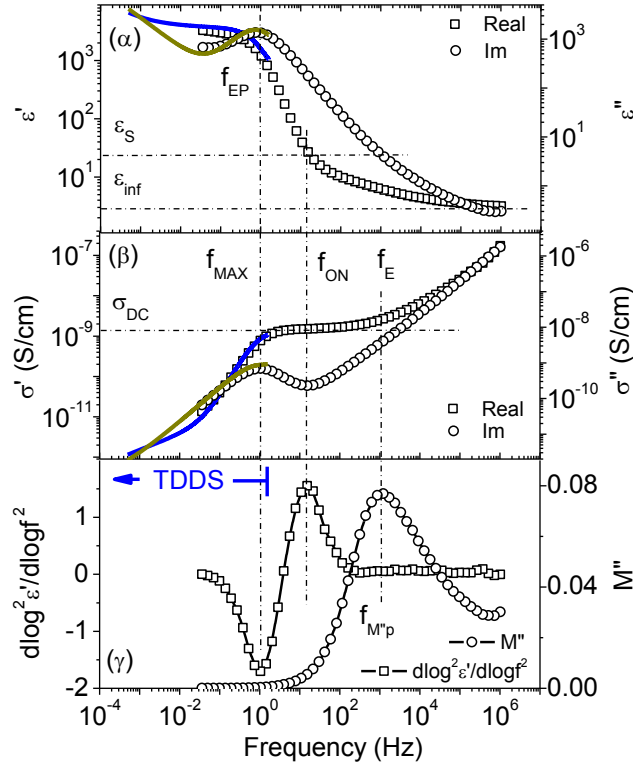
Η μελέτη του ηλεκτρολύτη μεγάλου πάχους καθώς επίσης και η εξαγωγή ποσοτικών παραμέτρων έγινε με επιτυχία μέσω προσέγγισης της εμπέδησης (ή και άλλων διηλεκτρικών συναρτήσεων) με κατάλληλα ισοδύναμα κυκλώματα. Τέλος, η παράγραφος 5.1.1 καταλήγει με την σύγκριση της διηλεκτρικής απόκρισης ανάμεσα στις ακραίες συνθήκες του παχιού ($d = 8 \mu\text{m}$) και του λεπτού υμενίου ($d = 270 \text{ nm}$) που μελετήθηκε στο κεφαλαίο 4).

5.1.1.1 Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων για μεγάλα πάχη ηλεκτρολύτη

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μεγάλου εύρους συχνοτήτων (Broadband Dielectric Spectroscopy). Οι μετρήσεις αυτές έγιναν σε ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές *MEOM* (*Metal/Insulator/Oxide/Metal* διάταξη σχήματος 8 του κεφαλαίου 3) όσο και σε διατάξεις διόδου της μορφής *MEM* (ή *Metal/Electrolyte/Metal*, διάταξη σχήματος 12δ του κεφαλαίου 3). Στο σχήμα 1 παρουσιάζονται οι διαφορετικές διηλεκτρικές συναρτήσεις για διατάξεις ηλεκτρολύτη πάχους 8 μm σε δομή τύπου *MEOM*. Από τις διάφορες μορφές των διηλεκτρικών συναρτήσεων παρατηρούνται συγκεκριμένα μεγέθη τα οποία χαρακτηρίζουν το φάσμα. Τα χαρακτηριστικά αυτά μεγέθη έχουν ως εξής¹⁻³:

- f_E : η συχνότητα κατά την οποία ξεκινούν τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς. Η συχνότητα αυτή συμπίπτει κατά προσέγγιση με την κορυφή του φανταστικού μέρους του Modulus (για τον ορισμό του, βλέπε κεφάλαιο 3), M_p'' ⁴. Η συχνότητα f_E είναι η συχνότητα μετάβασης από τα μικροσκοπικά φαινόμενα πόλωσης στα μακροσκοπικά φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς, τα οποία είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση της *DC* αγωγιμότητας σ_{DC} ⁵.
- f_{ON} : η συχνότητα κατά την οποία ξεκινούν τα φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίου, και οποία προκαλούνται από την συσσώρευση ιόντων προς τα ηλεκτρόδια.
- f_{MAX} : η συχνότητα κατά την οποία ολοκληρώνονται τα φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίου.
- Οι συχνότητες f_{MAX} και f_{ON} μπορούν να προκύψουν και από τα ακρότατα της ποσότητας $d^2 \log \epsilon' / d \log f^2$.
- Η ποσότητα ϵ_{inf} είναι η διηλεκτρική σταθερά σε υψηλές συχνότητες, ενώ η στατική διηλεκτρική σταθερά ϵ_S είναι η ισοδύναμη σταθερά του υλικού, απουσία φαινομένων πόλωσης και αντιστοιχεί την συχνότητα f_{ON} (κατά την οποία ξεκινούν τα φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροδίου).
- Η *DC* αγωγιμότητα σ_{DC} η οποία είναι διακριτή μέσω του πλατό του πραγματικού μέρος της αγωγιμότητας σ' ($=\epsilon_0 \omega \epsilon''$). Καθώς η συχνότητα μέτρησης μειώνεται το πλατό της *DC* αγωγιμότητας καλύπτεται από τα διεπιφανειακά φαινόμενα και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση της σ' καθώς η συχνότητα μειώνεται προς την f_{MAX} . Η *DC* αγωγιμότητα σ_{DC} είναι καθαρά εμφανής έως την συχνότητα f_{ON} , ενώ κάτω από την οποία η σ_{DC} μειώνεται σταδιακά. Για αυτό το λόγο, η *DC* αγωγιμότητα σ_{DC} , συνήθως προσεγγίζεται στη συχνότητα f_{ON} .

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1, στην πραγματικότητα, με την διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων (TDDS) μελετώνται τα φαινόμενα στην περιοχή συχνοτήτων <math>< Hz</math> (ή στο χώρο των χρόνων $t = \text{msec} - \text{sec}</math>) κατά την οποία λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων.$



Σχήμα 1. Διηλεκτρικές συναρτήσεις ηλεκτρολύτη πάχους 8 μm . **(α)** Διηλεκτρική διαπερατότητα $\tilde{\epsilon}$. **(β)** Αγωγιμότητα $\tilde{\sigma}$. **(γ)** $d^2 \log \epsilon' / d \log f^2$ και M'' . Στο ίδιο σχήμα φαίνονται οι $\tilde{\epsilon}$ και $\tilde{\sigma}$, όπως προκύπτουν από διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων.

Από τα παραπάνω μεγέθη, αυτό της DC ιοντικής αγωγιμότητας είναι ένα ιδιαίτερης σημασίας φυσικό μέγεθος για το χαρακτηρισμό ηλεκτρολυτών. Για τον προσδιορισμό της σ_{DC} , είναι διαθέσιμες διάφορες προσεγγίσεις στη βιβλιογραφία. Οι Serhgei et al.¹ ανέπτυξαν πρόσφατα μια σχέση προσδιορισμού της σ_{DC} :

$$\sigma_{DC} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_S \frac{(f_{ON})^2}{f_{MAX}} \quad (1)$$

όπου ϵ_0 την διαπερατότητα του κενού. Τα μεγέθη f_{ON} , f_{MAX} και ϵ_S προσδιορίζονται απευθείας από το φάσμα της αγωγιμότητας $\tilde{\sigma}$. Το βασικό μειονέκτημα της σχέσης (1) κρύβεται στην αβεβαιότητα προσδιορισμού της ϵ_S , η οποία ενδέχεται να δημιουργεί σφάλματα στον προσδιορισμό της σ_{DC} .

Μια ακόμη σχέση προσδιορισμού της DC αγωγιμότητας προέρχεται από το μοντέλο του Dyre της AC αγωγιμότητας (Random Barrier Model ή RBM)⁶:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_{DC} \left[\frac{i\omega\tau_E}{\ln(1+i\omega\tau_E)} \right] \quad (2)$$

Με ω την κυκλική συχνότητα και $\tau_E = 1/2\pi f_E$. Η σ_{DC} προσδιορίζεται από την προσέγγιση του φάσματος $\tilde{\sigma}$ με τη σχέση (2). Η σχέση αυτή παρουσιάζει δυσκολία στον προσδιορισμό της σ_{DC} , σε περιπτώσεις στις οποίες δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής η περιοχή του πλάτος της DC αγωγιμότητας, όπως για παράδειγμα περιπτώσεις πάχους ηλεκτρολύτη στη νανοκλίμακα (αυτή η περιοχή πάχους θα μελετηθεί στη συνέχεια του κεφαλαίου).

Μια εναλλακτική και εύχρηστη σχέση για τον προσδιορισμό της σ_{DC} αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια της διατριβής. Βασίζεται στις μετρήσεις φασματοσκοπίας σε χαμηλές συχνότητες ή μεγάλους χρόνους στους οποίους παρατηρούνται τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Έτσι σε μια διάταξη *MEOM*, ο χρόνος t_{EP} ($=1/2\pi f_{EP}$) να θεωρηθεί προσεγγιστικά σαν τον χρόνο φόρτισης του πυκνωτή C_{OX} του λεπτού οξειδίου της διάταξης *MEOM* καθώς τα ιοντικά φορτία συσσωρεύονται προς τις διεπιφάνειες και δημιουργούνται τα στρώματα *EDL* (electric double layers). Η φόρτιση αυτή γίνεται μέσω της αντίστασης R_{POM} του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*. Ο χρόνος φόρτισης t_{EP} δίνεται από την:

$$t_{EP} = R_{POM} C_{OX}$$

Η αντίσταση R_{POM} του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*:

$$R_{POM} = \frac{d_{POM}}{A} \frac{1}{\sigma_{DC}}$$

με d_{POM} το πάχος του ηλεκτρολύτη και A το εμβαδό του ηλεκτροδίου. Η χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου δίνεται από τη σχέση:

$$C_{OX} = \varepsilon_{OX} \varepsilon_0 \frac{A}{d_{OX}}$$

Με ε_{OX} ($=3.9$) τη χωρητικότητα του οξειδίου και d_{OX} το πάχος του λεπτού οξειδίου (τυπικό πάχος που χρησιμοποιήθηκε στη διατριβή είναι ~ 10 nm). Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις η σ_{DC} δίνεται από τη σχέση (3):

$$\sigma_{DC} = \varepsilon_{OX} \varepsilon_0 \left(\frac{d_{POM}}{d_{OX}} \right) \frac{1}{t_{EP}} \quad (3)$$

Η σχέση (3) αποτελεί μια εύχρηστη προσέγγιση της DC αγωγιμότητας. Από τη σχέση αυτή μπορεί να προσεγγιστεί με ευκολία η σ_{DC} , αφού τα μεγέθη d_{POM} , d_{OX} προσδιορίζονται με μικρή αβεβαιότητα, ενώ ο χρόνος t_{PE} είναι εύκολο να βρεθεί μέσω φασματοσκοπίας (στο χώρο των χρόνων ή των συχνοτήτων).

Τέλος η DC ιοντική αγωγιμότητα συνδέεται με την ευκινησία των φορέων σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma_{DC} = n_0 \cdot e \cdot \mu \quad (4)$$

Με e το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου, n_0 τη συγκέντρωση των ευκίνητων φορτίων και μ την ευκινησία τους. Στην πλειοψηφία των μετρήσεων του παρόντος ηλεκτρολύτη, η συγκέντρωση των ευκίνητων φορτίων n_0 είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία μέτρησης και τις συνθήκες θερμικής ανόπτησης του ηλεκτρολύτη (π.χ. χρόνος ανόπτησης στους 113 °C). Για το λόγο αυτό στο παρόν ηλεκτρολυτικό σύστημα και τις παρούσες συνθήκες μέτρησης, η (4) προσφέρει μια απευθείας σύνδεση των σ_{DC} και μ .

5.1.1.2 Θερμοκρασία και διηλεκτρική φασματοσκοπία σε παχιά υμένα ηλεκτρολύτη

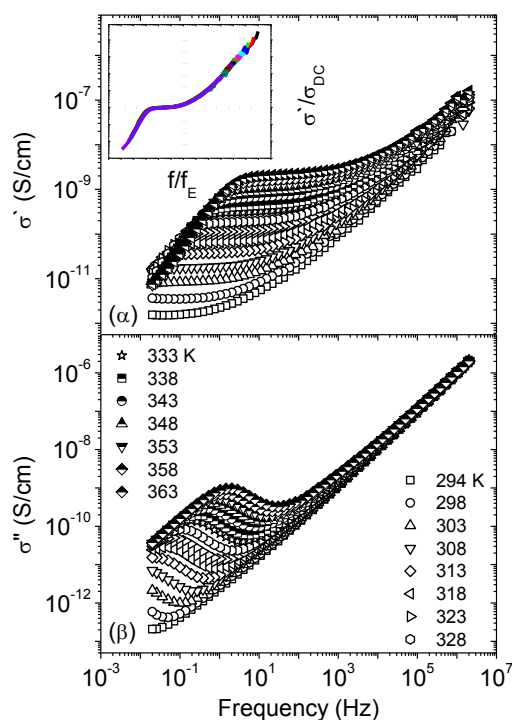
Στο σημείο αυτό φαίνεται η μελέτη του ηλεκτρολύτη μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας τόσο στο χώρο των χρόνων όσο και στο χώρο των συχνοτήτων για διαφορετικές θερμοκρασίες. Η μελέτη αυτή έχει ως σκοπό την εξαγωγή παραμέτρων όπως η ενεργεία ενεργοποίησης, καθώς επίσης και την επίδειξη της ισχύος του φαινομένου TTS (Time-Temperature-Superposition).

A. Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των συχνοτήτων

Η μέτρηση της αγωγιμότητας $\tilde{\sigma}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνεται στο σχήμα 2. Όταν οι αποκρίσεις της αγωγιμότητας κανονικοποιηθούν σαν $\tilde{\sigma}'/\sigma_{DC} - f/f_E$, τότε συμπίπτουν σε μια κοινή καμπύλη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται 'Αρχή Υπέρθεσης Χρόνου- Θερμοκρασίας' (Time-Temperature-Superposition, TTS) και συναντάται σε πολλές περιπτώσεις άμορφων ιοντικών αγωγών^{1, 5, 7-9}. Άμεση συνέπεια του φαινομένου TTS , είναι το γεγονός ότι τα χαρακτηριστικά μεγέθη του φάσματος διατηρούν την αναλογία τους $f_{MAX} \sim f_{ON} \sim f_E \sim \sigma_{DC}$. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1, τα μεγέθη f_{MAX} , f_{ON} , f_E και σ_{DC} είναι ανάλογα μεταξύ τους σε λογαριθμική κλίμακα.

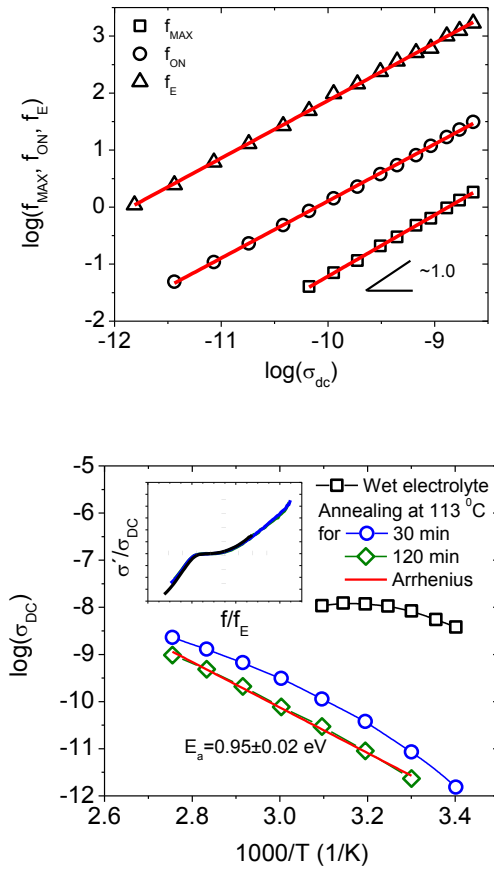
Από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας σ_{DC} από τη θερμοκρασία μέτρησης T , μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας σ_{DC} . Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί η επίδραση της υγρασίας του ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία μέτρησης. Έτσι, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει δυο συνδυαστικές επιδράσεις: (α) αυξάνει την θερμική ενέργεια των ιοντικών φορέων με αποτέλεσμα την αύξηση της σ_{DC} και (β) παρουσία υγρασίας στον ηλεκτρολύτη, ενδέχεται να αφαιρείται υγρασία από αυτόν κατά την αύξηση της θερμοκρασίας (όπως θα περιγραφεί αναλυτικότερα και στην παράγραφο 5.3, η μείωση του επιπέδου

υγρασίας του ηλεκτρολύτη περιορίζει τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς μέσα σε αυτόν). Τα δυο φαινόμενα αυτά είναι ανταγωνιστικά και επιφέρουν αντίθετα αποτελέσματα στα χαρακτηριστικά ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα 3, έχει σχεδιαστεί η αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας $\sigma_{DC}(T)$ για διαφορετικούς χρόνους θερμικής ανόπτησης στους 113 °C (η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση της υγρασίας από τον ηλεκτρολύτη). Όπως φαίνεται από το σχήμα 3α, η $\sigma_{DC}(T)$ στην περίπτωση του ‘υγρού’ ηλεκτρολύτη (αυτού που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση) παρουσιάζει μια μή μονοτονική μορφή. Η μορφή αυτή οφείλεται στα δυο ανταγωνιστικά φαινόμενα που περιγράφηκαν παραπάνω. Έτσι, στην περίπτωση του ‘υγρού’ ηλεκτρολύτη, η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την θερμική ενέργεια των ιοντικών φορέων με αποτέλεσμα την αύξηση της σ_{DC} , άλλα ταυτόχρονα αφαιρεί και υγρασία από τον ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή, όπως είναι φυσικό δεν μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Το φαινόμενο αυτό είναι λιγότερο έντονο στην περίπτωση ανόπτησης του ηλεκτρολύτη για 30 min στους 113 °C.



Σχήμα 2. (α) Πραγματικό και (β) φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας $\sigma^*(f)$ για διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης (θερμική ανόπτηση για 30 min στους 113 °C). Στο ένθετο του σχήματος (α) έχουν υπολογιστεί οι κανονικοποιημένες αποκρίσεις $\sigma'/\sigma_{DC} - f/f_E$. Από τις κανονικοποιημένες αποκρίσεις είναι εμφανές το φαινόμενο *TTS*.

Όταν ο χρόνος ανόπτησης αυξηθεί αρκετά (120 min στους 113 °C) ώστε να απομακρυνθεί μεγάλο μέρος της υγρασίας από τον ηλεκτρολύτη, τότε η $\sigma_{DC}(T)$ εμφανίζει μια καθαρή συμπεριφορά Arrhenius:



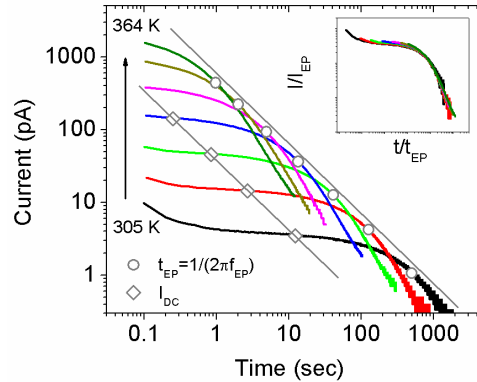
Σχήμα 3 (α). Εξάρτηση της αγωγιμότητας σ_{DC} σε σχέση με τα μεγέθη f_{MAX} , f_{ON} , f_E για διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης και ισχύς της σχέσης $f_{MAX} \sim f_{ON} \sim f_E \sim \sigma_{DC}$ σαν άμεση συνέπεια του φαινομένου TTS. **(β)** Διάγραμμα της αγωγιμότητας $\sigma_{DC}(T)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας μέτρησης T για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης στους $113 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\sigma_{DC}(T) = \sigma_{DC0} \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{k_B T}\right]$$

Από την παραπάνω σχέση Arrhenius, μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης E_A της DC ιοντικής αγωγιμότητας (βλέπε σχήμα 3β). Η ενέργεια αυτή είναι $\sim 1 \text{ eV}$, η τιμή της οποίας θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω σε αντίστοιχες μετρήσεις με τη μέθοδο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων. Στο ένθετο της γραφικής 3β, έχουν σχεδιαστεί οι κανονικοποιημένες γραφικές της αγωγιμότητας (σαν $\sigma'/\sigma_{DC} - f/f_E$) για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης στους $113 \text{ }^\circ\text{C}$ (0-120 min). Οι γραφικές αυτές αντιστοιχούν σε μέτρηση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στους $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (μετά την ανόπτηση). Από τις κανονικοποιημένες γραφικές του σχήματος 3β, φαίνεται πως δεν μεταβάλλεται η μορφή τους καθώς αυξάνει ο χρόνος ανόπτησης, γεγονός που παρουσιάστηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο με μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων.

B. Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων

Στο σχήμα 4 έχει μετρηθεί το μεταβατικό ρεύμα σε διάταξη *MEOM* για ηλεκτρολύτη πάχους 8 μm αυξάνοντας τη θερμοκρασία μέτρησης ($T=305\text{-}364\text{ K}$). Στο ένθετο της ίδιας γραφικής έχουν υπολογιστεί οι κανονικοποιημένες αποκρίσεις $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ στο χρόνο κατά το οποίο παρατηρείται η κορυφή του χ'' (βλέπε και σχήμα 5). Οι κανονικοποιημένες αποκρίσεις συμπίπτουν σε μια ενιαία απόκριση / καμπύλη αναφοράς (master curve). Έτσι μπορεί να ειπωθεί ότι κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, δεν πραγματοποιείται κάποιου είδους φυσικοχημική αντίδραση μέσα στον ηλεκτρολύτη και ότι η αύξηση του επιπέδου των μεταβατικών ρευμάτων με την αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται καθαρά στην αύξηση της ευκινησίας των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 4. Μεταβατική απόκριση πόλωσης $I(t)$ διάταξης *MEOM* (με ηλεκτρολύτη πάχους 8 μm) εφαρμόζοντας τάση $V=2\text{ V}$ για διαφορετικές θερμοκρασίες ($T=305\text{-}364\text{ K}$) (για θερμική ανόπτηση 120 min στους 113 $^{\circ}\text{C}$). Ένθετο: Κανονικοποιημένες αποκρίσεις $I/I_{EP} - t/t_{EP}$ στον χρόνο κατά το οποίο παρατηρείται η κορυφή του χ'' .

Στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη μεγάλου πάχους όπου το πλατό της αγωγιμότητας σ_{DC} είναι ορατό, τότε η αγωγιμότητα σ_{DC} μπορεί να υπολογιστεί από το επίπεδο ρεύματος I_{DC} στην περιοχή του πλατό σαν:

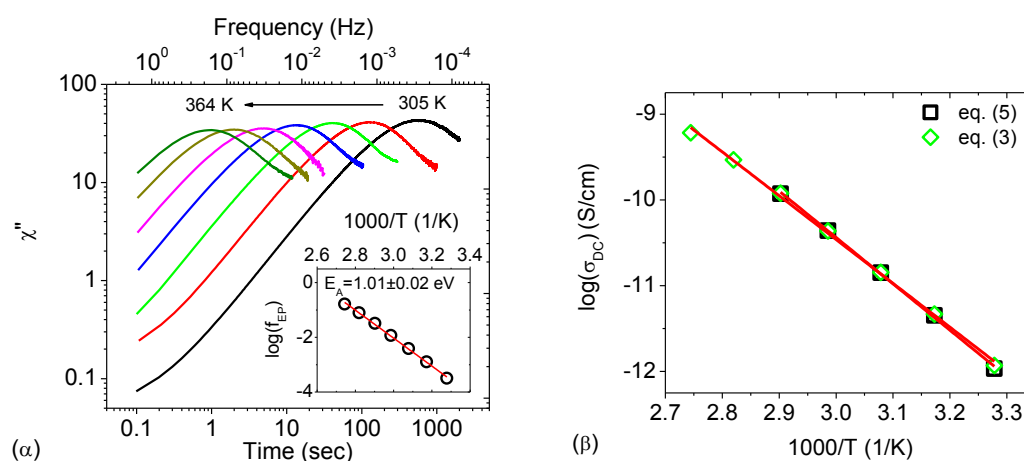
$$\sigma_{DC} = \frac{d}{A} \frac{I_{DC}}{V_P} \quad (5)$$

Με d το πάχος του φιλμ, A το εμβαδό του ηλεκτροδίου και V_P η τάση πόλωσης.

Στο σχήμα 5α έχει υπολογιστεί το μέγεθος χ'' για τις διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης. Στο ένθετο της ίδιας γραφικής έχει κατασκευαστεί το διάγραμμα Arrhenius της κορυφής του χ'' συναρτήσεως του $1/T$ μέσω της προσέγγισης Hamon¹⁰⁻¹¹:

$$\chi''(\omega) \cong \frac{I_{pol}}{\omega C_0 V_0} \quad (6)$$

Όπως και στην περίπτωση του λεπτού ηλεκτρολύτη πάχους 270 nm (βλέπε σχήμα 29 κεφαλαίου 4), η ενέργεια ενεργοποίησης που προκύπτει είναι πρακτικά ίδια (~ 1 eV). Αυτό σημαίνει πως οι μηχανισμοί ιοντικής αγωγιμότητας παραμένουν οι ίδιοι με τη μεταβολή του πάχους του *POM/PMMA*. Λόγω του φαινομένου *TTS* (το οποίο ισχύει και στο χώρο των χρόνων και σε αυτόν των συχνοτήτων), όπως είναι φυσικό η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίδια κατασκευάζοντας τα διαφορετικά διαγράμματα Arrhenius (χ'' και σ_{DC}). Σε επόμενη παράγραφο που θα γίνει λεπτομερής μελέτη του *POM/PMMA* με πάχη στη νανοκλίμακα, εκεί θα επιβεβαιωθεί μια μικρή μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης με τη μείωση του πάχους του *POM/PMMA*.



Σχήμα 5. (α) Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας, χ'' για διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης ηλεκτρολύτη πάχους 8 μm . Ένθετο: Διάγραμμα Arrhenius της κορυφής του χ'' συναρτήσει του $1/T$. **(β)** Διάγραμμα Arrhenius της αγωγιμότητας σ_{DC} χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (3) και (5). Οι δυο σχέσεις της αγωγιμότητας καταλήγουν σε παρόμοια αποτελέσματα.

Στο σχήμα 5β έχει σχεδιαστεί το διάγραμμα Arrhenius της σ_{DC} , χρησιμοποιώντας τις προσεγγίσεις των εξισώσεων (3) και (5) για τον προσδιορισμό της. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, οι δυο σχέσεις καταλήγουν σε πρακτικώς όμοια αποτελέσματα όσον αφορά τον υπολογισμό της σ_{DC} .

5.1.1.3 Προσαρμογή εμπέδησης ισοδύναμων κυκλωμάτων σε παχιά υμένα ηλεκτρολύτη

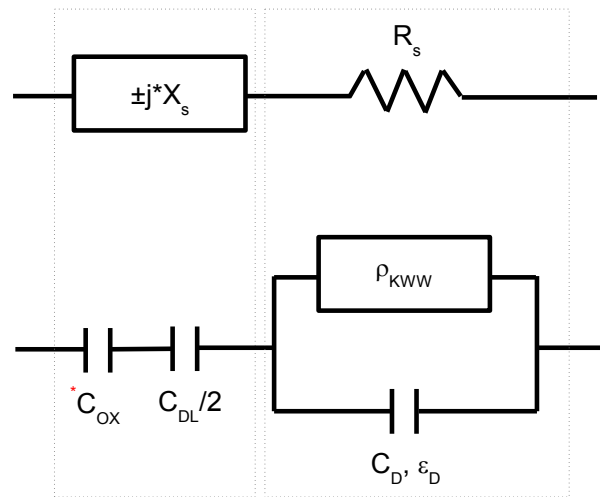
Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 2, η μελέτη των διαφόρων μηχανισμών απώλειας και αποθήκευσης ενέργειας εντός ενός διηλεκτρικού γίνεται συνήθως με την προσαρμογή της εμπέδησης ισοδύναμων κυκλωμάτων σε μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε δομές *MEM (Metal/Electrolyte/Metal)*. Συνήθως οι μετρήσεις εμπέδησης γίνονται στο ισοδύναμο σειριακό κύκλωμα του σχήματος 6. Εδώ η προσαρμογή της εμπέδησης γίνεται μέσω του λογισμικού LEVM το οποίο αναπτύχθηκε από τον James Ross Mac Donald και τους συνεργάτες του¹²⁻¹⁴.

Στο μοντέλο του σχήματος 6, με C_D συμβολίζεται η γεωμετρική χωρητικότητα του πολυμερούς (σε υψηλές συχνότητες), με C_{DL} την χωρητικότητα, για χαμηλές συχνότητες, της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (electric double layer capacitance), με C_{ox} τη χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου απομόνωσης η οποία χρησιμοποιείται μόνο στην περίπτωση της διάταξης *MEOM*, ενώ σαν ρ_{KWW} ορίζεται μια ειδική αντίσταση η οποία εκφράζει την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη¹⁵. Η ειδική αυτή αντίσταση δεν χαρακτηρίζεται από έναν χρόνο χαλάρωσης, άλλα από μια κατανομή χρόνων χαλάρωσης¹³. Η διηλεκτρική απόκριση $\varphi(t)$ (*KWW* ή Kohlrausch-Williams-Watts) του στοιχείου ρ_{KWW} δίνεται από τη σχέση:

$$\varphi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{t_{KWW}} \right)^\beta \right] \quad (7)$$

ενώ η απόκριση $\rho_{KWW}(\omega)$ της ειδικής αντίστασης δίνεται από τη σχέση:

$$\rho_{KWW}(\omega) = \frac{\rho_{DC}}{i \cdot \omega \cdot \langle \tau \rangle} [1 - I(\omega)] \quad (8)$$



* ΜΟΝΟ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕΟΜ

Σχήμα 6. Ισοδύναμο σειριακό κύκλωμα εμπέδησης με το μέτρο της εμπέδησης να δίνεται από τη σχέση $|\tilde{Z}| = \sqrt{R_s^2 + X_s^2}$. Το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος αντιστοιχεί στη δομή *MEM*. Η χωρητικότητα C_{ox} αντιστοιχεί τη χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου απομόνωσης και χρησιμοποιείται μόνο στην περίπτωση της διάταξης *MEOM*.

Με t_{KWW} το χαρακτηριστικό χρόνο της απόκρισης *KWW*, β τον εκθετικό όρο που εκφράζει την απόκλιση από την συμπεριφορά Debye ($0 < \beta < 1$), ρ_{DC} η *DC* ειδική αντίσταση σε χαμηλές συχνότητες και $\langle \tau \rangle$ μέσος χρόνος χαλάρωσης της απόκρισης *KWW*. Η αδιάστατη απόκριση του μετρούμενου ρεύματος στο χώρο των συχνοτήτων δίνεται από τη σχέση:

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1+i\omega\tau} d\tau = \int_0^{\infty} -\frac{d\varphi(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (9)$$

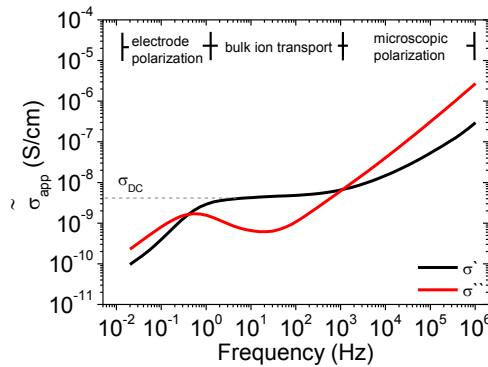
Με $g(\tau)$ την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Η μέση τιμή της $\langle \tau \rangle$ κατανομής δίνεται από την:

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} \frac{\tau \cdot g(\tau)}{1+i\omega\tau} d\tau \quad (10)$$

με

$$\langle \omega \rangle = 2 \cdot \pi \cdot \langle f \rangle = \frac{1}{\langle \tau \rangle}$$

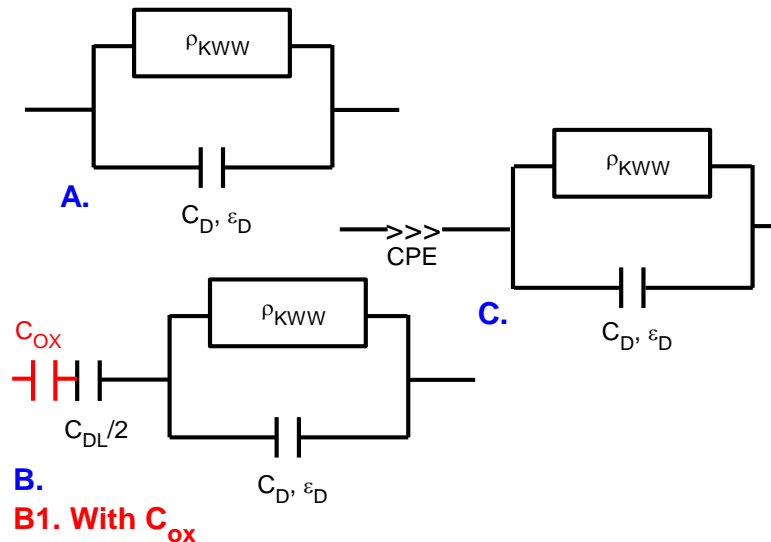
Το πραγματικό σ' και φανταστικό μέρος σ'' της σύνθετης αγωγιμότητας $\tilde{\sigma}$ για διάταξη MEM φαίνεται στο σχήμα 7. Η DC αγωγιμότητα $\sigma_{DC} = l/\rho_{DC}$ είναι η ιοντική αγωγιμότητα κατά την οποία παρουσιάζεται πλατό σε ενδιάμεσες συχνότητες. Η σ_{DC} εκφράζει την ιοντική αγωγιμότητα στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη (bulk ion transport). Η περιοχή του πλατό περιορίζεται σε ένα εύρος ενδιάμεσων συχνοτήτων, διότι σε ακόμη χαμηλότερες συχνότητες παρατηρείται ο περιορισμός της ιοντικής αγωγιμότητας λόγω των διεπιφανειακών φαινομένων ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίων (electrode polarization). Στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα μικροσκοπικής πόλωσης του ηλεκτρολύτη (microscopic polarization), χωρίς να έχουν να αρχίζει να αποκρίνονται ακόμα τα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 7. Τυπική απόκριση του πραγματικού σ' και φανταστικού μέρους σ'' της αγωγιμότητας για διάταξη MEM με ηλεκτρολύτη POM/PMMA πάχους 8 μm .

Για την προσαρμογή της απόκρισης του σχήματος 7, επιδέχθηκαν τα ισοδύναμα κυκλώματα του σχήματος 8. Η χωρητικότητα C_D εκφράζει τη γεωμετρική χωρητικότητα του ηλεκτρολύτη σε υψηλές συχνότητες, η οποία είναι σταθερή συναρτήσει της συχνότητας. Το στοιχείο ρ_{KWW} εκφράζει τους μηχανισμούς ιοντικής μεταφοράς σε ενδιάμεσες συχνότητες, πριν λάβει χώρα ο σχηματισμός της

διεπιφανειακής χωρητικότητας C_{DL} , ενώ η διεπιφανειακή χωρητικότητα C_{DL} εμφανίζεται αποκλειστικά σε χαμηλές συχνότητες. Προκειμένου να συμπεριληφθούν στο μοντέλο φαινόμενα όπως η κατανομή της διεπιφανειακής χωρητικότητας, η C_{DL} αντικαθίσταται από το μη γραμμικό στοιχείο CPE (βλέπε κεφάλαιο 3). Η κατανομή αυτή ενδέχεται να οφείλεται στην τραχύτητα των διεπιφανειών και στη μικρή εξάρτηση της τιμής της C_{DL} από την συχνότητα και την εφαρμοζόμενη τάση. Αναλυτικά για τα κυκλώματα του σχήματος 8:



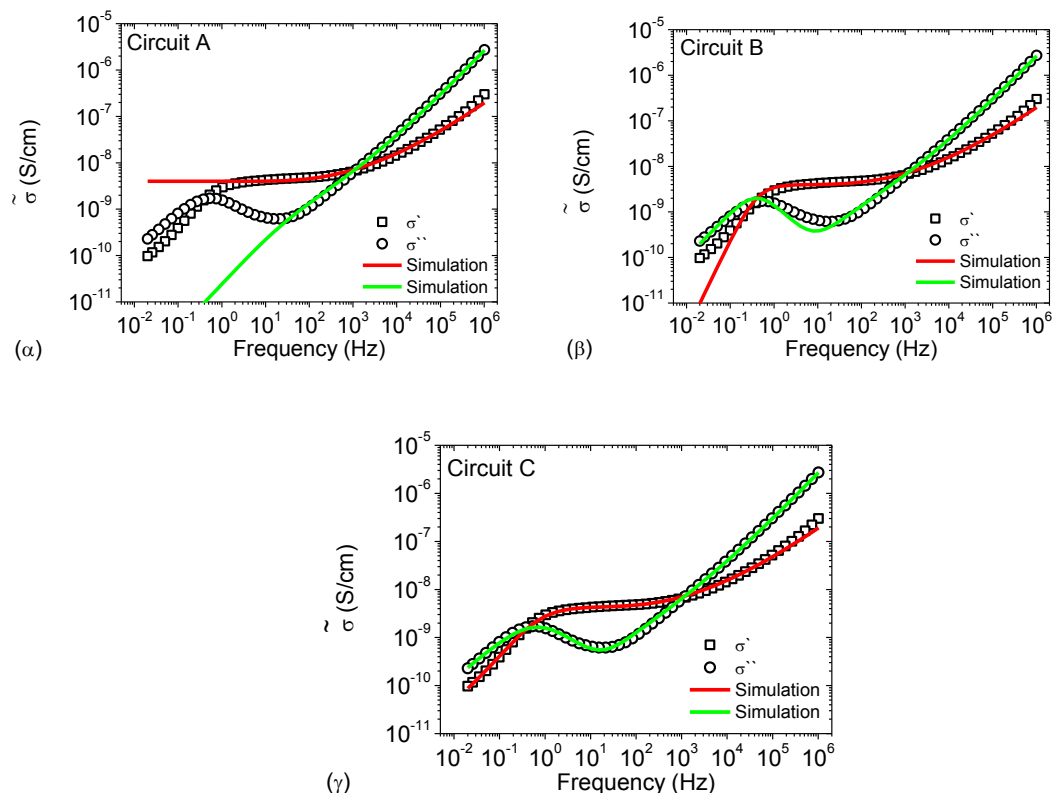
Σχήμα 8. Ισοδύναμα κυκλώματα για την μοντελοποίηση του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* σε διατάξεις *MEM* και *MEOM*. Σημείωση το στοιχείο C_{OX} χρησιμοποιείται μόνο στην περίπτωση των δομών *MEOM* με το λεπτό μονωτικό υμένιο SiO_2 .

- Το κύκλωμα Α περιγράφει έναν ηλεκτρολύτη σε διάταξη *MEM* χωρίς να λαμβάνονται υπόψη τα διεπιφανειακά φαινόμενα.
- Το κύκλωμα Β περιγράφει έναν ηλεκτρολύτη σε διάταξη *MEM*, λαμβάνοντας υπόψη τα διεπιφανειακά φαινόμενα μέσω της χωρητικότητας C_{DL} . Η χωρητικότητα C_{OX} περιγραφεί τη δομή *MEOM* προκειμένου να ληφθεί υπόψη η χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου (κύκλωμα B1).
- Το κύκλωμα Γ περιγράφει έναν ηλεκτρολύτη σε διάταξη *MEM*, λαμβάνοντας υπόψη τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται το στοιχείο CPE προκειμένου να περιγραφεί μια διεπιφανειακή χωρητικότητα με μια κατανομή.

Στο σχήμα 9 έχει γίνει η προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων της σύνθετης αγωγιμότητας $\tilde{\sigma}$ χρησιμοποιώντας τα ισοδύναμα κυκλώματα Α, Β και Γ του σχήματος 8. Από την προσαρμογή αυτή προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Με την προσαρμογή του κυκλώματος Α (απουσία της C_{DL}), δεν είναι δυνατή η αναπαραγωγή των διεπιφανειακών φαινομένων σε χαμηλές συχνότητες.

- Με την προσαρμογή του κυκλώματος B (και χρήση της C_{DL}), είναι δυνατή η αναπαραγωγή των διεπιφανειακών φαινομένων σε χαμηλές συχνότητες. Ωστόσο όμως, η ύπαρξη κατανομής της C_{DL} , δεν επιτρέπει την ποιοτική προσαρμογή.
- Με την προσαρμογή του κυκλώματος C (και την αντικατάσταση της C_{DL} με το στοιχείο CPE), είναι δυνατή η ποιοτική προσαρμογή της κατανομής της C_{DL} σε χαμηλές συχνότητες.



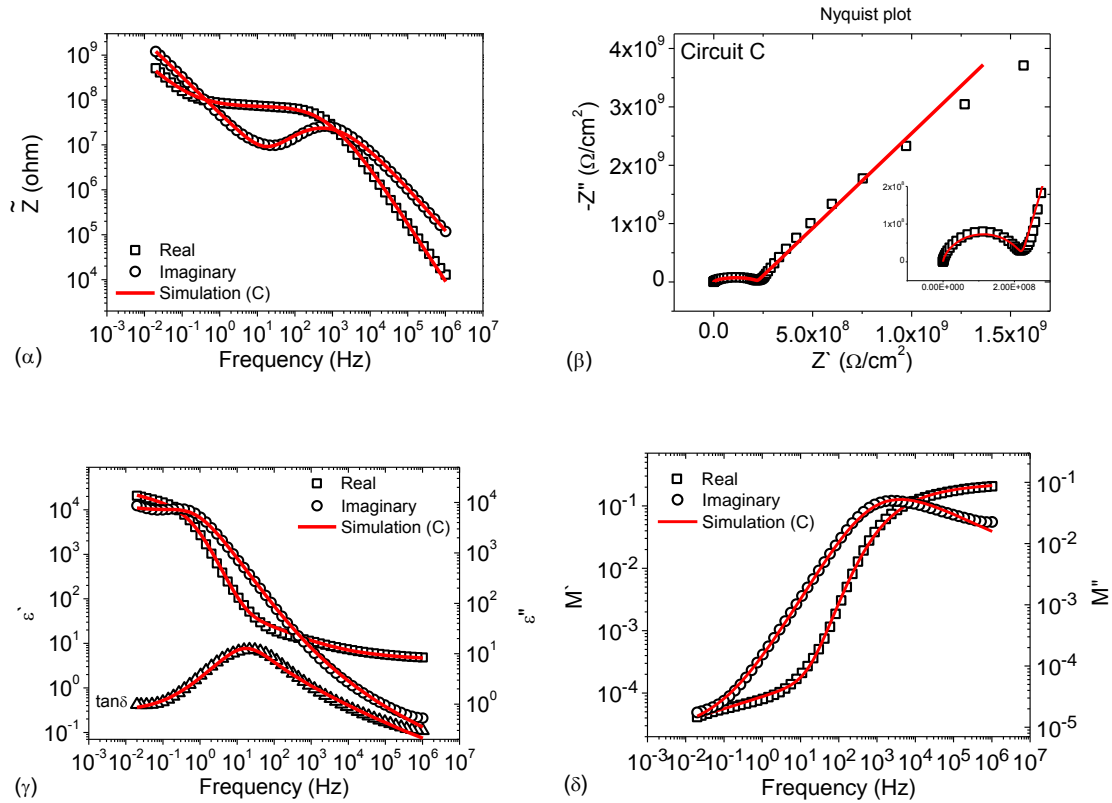
Σχήμα 9. Προσαρμογή της σύνθετης αγωγιμότητας $\tilde{\sigma}$ μέσω των ισοδύναμων κυκλωμάτων του σχήματος 31. Προσαρμογή του κυκλώματος (α) A, (β) B και (γ) C.

Στο σχήμα 10, έχει γίνει η προσαρμογή των διαφόρων διηλεκτρικών συναρτήσεων και αναπαραστάσεων (\tilde{Z} , $Z' - Z''$ ή Nyquist plot, $\tilde{\epsilon}$ και \tilde{M}) μέσω του κυκλώματος C. Σε κάθε περίπτωση η προσαρμογή είναι απολύτως ικανοποιητική και το παρόν μοντέλο περιγράφει επαρκώς την διηλεκτρική απόκριση στο εύρος των μετρούμενων συχνοτήτων.

Στον πίνακα 2, έχει γίνει η εξαγωγή των παραμέτρων προσαρμογής, με τη βοήθεια του κυκλώματος B. Οι παράμετροι βρίσκονται σε συμφωνία με παρόμοιες μετρήσεις σε οργανικούς ηλεκτρολύτες¹⁵.

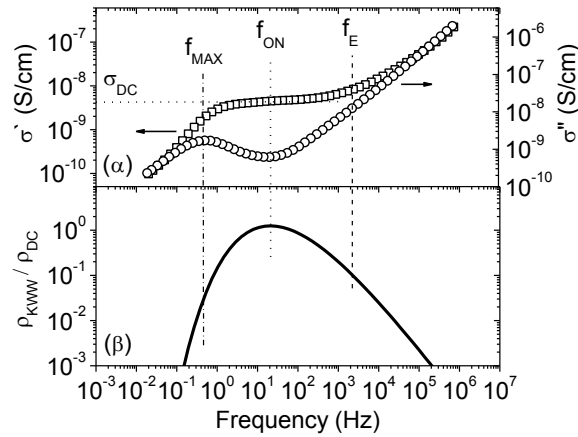
ϵ_D	ρ_{DC}	σ_{DC}	t_{kww}	$\langle t \rangle$	$\langle \omega \rangle$	β	C_{dl}
	($\Omega \cdot \text{cm}$)	(S/cm)	(sec)	(sec)	(rad/sec)		($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
4.03	2.5118E8	3.98121E-9	3.3629E-7	0.02221	45.02659	0.22696	0.6377

Πίνακας 2. Παράμετροι προσαρμογής της σύνθετης αγωγιμότητας $\tilde{\sigma}$ μέσω του ισοδύναμου κυκλώματος B του σχήματος 8.



Σχήμα 10. Προσαρμογή των διαφόρων διηλεκτρικών συναρτήσεων και αναπαραστάσεων μέσω του μοντέλου C του σχήματος 31. **(α)** $\tilde{Z}(f)$, **(β)** $Z' - Z''$ ή Nyquist plot, **(γ)** $\tilde{\epsilon}(f)$ και **(δ)** $\tilde{M}(f)$.

Στο σχήμα 11, σχεδιάζεται ξανά η πειραματική απόκριση $\sigma'(f)$, ενώ γίνεται ο συσχετισμός της με την κατανομή της ειδικής αντίστασης $\rho_{kww}/\rho_{DC}(f)$ (για τον υπολογισμό της, βλέπε σχέσεις (6)-(10)). Το μέγιστο της κατανομής $\rho_{kww}/\rho_{DC}(f)$ συμπίπτει προσεγγιστικά με τη συχνότητα f_{ON} κατά την οποία ξεκινούν τα φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων. Το πλατό της αγωγιμότητας συμπίπτει προσεγγιστικά με το μέγιστο της κατανομής, ενώ το πλατό αντιστοιχεί με την αγωγιμότητα $\sigma_{DC} = 1/\rho_{DC}$. Η κατανομή βρίσκεται εντός των συχνοτήτων f_{MAX} και f_E , στο εύρος των οποίων λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον η κατανομή δεν είναι γκαουσιανή, διότι απαιτούνται ανώτερες ροπές για την περιγραφή της (skewness, kurtosis) κυρίως προς τη συχνότητα f_E κατά την οποία εμφανίζεται η μικροσκοπική πόλωση του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 11. Συσχετισμός της χρονικής κατανομής της ειδικής αντίστασης $\rho_{KKW}/\rho_{DC}(f)$ και της μετρούμενης απόκρισης $\sigma'(f)$.

5.1.1.4 Σύγκριση ηλεκτρικών ιδιοτήτων ηλεκτρολυτών για ακραίες περιπτώσεις πάχους

Στο σχήμα 12α παρουσιάζονται οι αποκρίσεις του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας σ' για τις δυο ακραίες περιπτώσεις πάχους στη νανοκλίμακα και μικροκλίμακα (270 nm και 8 μm). Στο σχήμα 12β έχει υπολογιστεί η ποσότητα $d^2 \log \sigma' / d \log f^2$ για τις δυο περιπτώσεις πάχους.

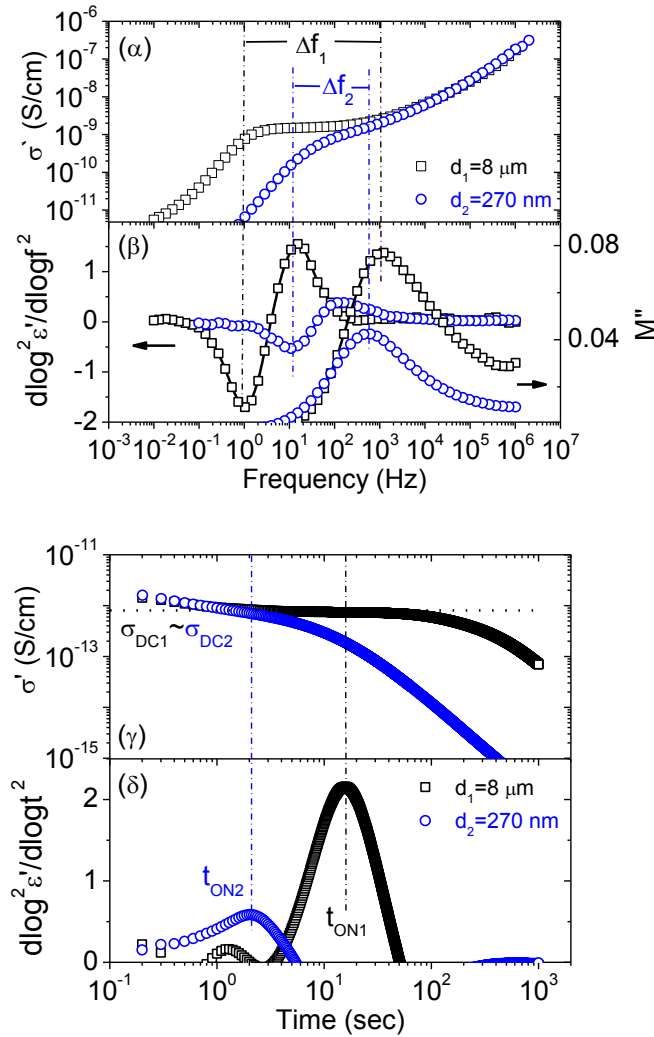
Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 5.1.1.1, από τα ακρότατα της $d^2 \log \sigma' / d \log f^2$, μπορούν να προσδιοριστούν οι συχνότητες f_{MAX} και f_{ON} . Η συχνότητα f_E προσεγγίζεται από την κορυφή του φανταστικού μέρους του Modulus, M_p'' . Στη συνέχεια ορίζεται το μέγεθος Δf ως:

$$\Delta f = -\log\left(\frac{f_E}{f_{MAX}}\right)$$

Ουσιαστικά το μέγεθος Δf εκφράζει το εύρος των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς του ηλεκτρολύτη, διότι τα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη συμβαίνουν προσεγγιστικά ανάμεσα από τις συχνότητες f_E και f_{MAX} .

Από το σχήμα 12, γίνεται αρχικά αντιληπτό ότι η περιοχή των φαινομένων μικροσκοπικής πόλωσης (πάνω από την συχνότητα f_E) μένει ανεπηρέαστη από το πάχος του ηλεκτρολύτη POM/PMMA. Στην περίπτωση του μεγάλου πάχους (8 μm) το πλατό της DC αγωγιμότητας είναι εμφανές. Αντίθετα στην περίπτωση του λεπτού ηλεκτρολύτη (270 nm), η περιοχή της σ_{DC} δεν είναι ορατή, αφού παρατηρείται η μείωση της αγωγιμότητας λόγω έναρξης των διεπιφανειακών φαινομένων. Αν υπολογίσει κανείς την ποσότητα Δf για τις δυο περιπτώσεις πάχους, καταλήγει σε τιμές $\Delta f_1=3.0$ και $\Delta f_2=1.7$. Δηλαδή στην περίπτωση του μεγάλου πάχους τα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας βρίσκονται σε τρεις δεκάδες συχνότητας, ενώ αυτά

του μικρού πάχους βρίσκονται σε λιγότερο από 2 δεκάδες συχνότητας. Στο λεπτό ηλεκτρολύτη με την εφαρμογή μιας AC τάσης, ο χρόνος που απαιτείται για να καλύψουν τα ιόντα μια απόσταση από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, είναι μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο χρόνο στα μεγάλα πάχη. Για αυτό το λόγο, τα διεπιφανειακά φαινόμενα εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες στην περίπτωση του λεπτού ηλεκτρολύτη ($f_{MAX1} < f_{MAX2}$). Αντίθετα όμως, τα φαινόμενα μικροσκοπική πόλωσης τα οποία δεν σχετίζονται με τις διεπιφάνειες, μένουν ανεπηρέαστα με τη μεταβολή του πάχους.



Σχήμα 12. (α)-(β) Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των συχνοτήτων (‘υγρός’ ηλεκτρολύτης, χωρίς θερμική ανόπτηση). (α) Πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας σ' (f). (β) Ποσότητα $d^2 \log \epsilon' / d \log f^2$ (f) και φανταστικό μέρος του Modulus, M'' (f) για δυο ακραίες τιμές πάχους του ηλεκτρολύτη POM/PMMA. (γ)-(δ) Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων (μετά από θερμική ανόπτηση στους 113 °C για 1h). (γ) Πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας σ' (t). (δ) Ποσότητα $d^2 \log \epsilon' / d \log t^2$ (t).

Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και παλιότερα σε ιοντικά υγρά ([OMA] [FMSI] ionic liquids)². Η σ_{DC} αγωγιμότητα είναι η τιμή που αντιστοιχεί στην συχνότητα f_{ON} (ή στο μέγιστο της ποσότητας $\theta \log^2 \epsilon' / \theta \log f^2$) και έχει υπολογιστεί στις

δύο περιπτώσεις πάχους. Η σ_{DC} αγωγιμότητα είναι πρακτικά σταθερή στις δύο αυτές περιπτώσεις πάχους $\sigma_{DC} \sim 1-1.5 \cdot 10^{-9}$ S/cm.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει κανείς από τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 5.1.1.1, μέσω της φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων, ουσιαστικά στη παρούσα διατριβή μελετώνται τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Στο σχήμα 12γ έχει υπολογιστεί το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας ($\sigma'(t) = \epsilon_0 \cdot \chi''(t) \cdot t$, με $\chi''(t)$ να προκύπτει από τον μετασχηματισμό Fourier του ρεύματος $I(t)$). Στο σχήμα 12δ έχει υπολογιστεί η ποσότητα $d^2 \log \epsilon' / d \log t^2(t)$ (από την $\epsilon'(t) = \chi'(t) + \epsilon_{inf} = \chi'(t) + 4$, με $\chi'(t)$ να προκύπτει από τον μετασχηματισμό Fourier του ρεύματος $I(t)$). Σε αντίθεση με τον παχύ ηλεκτρολύτη, το πλατό της DC αγωγιμότητας δεν είναι διακριτό στην περίπτωση του λεπτού ηλεκτρολύτη. Αν και καλύπτεται από τα διεπιφανειακά φαινόμενα, η DC αγωγιμότητα έχει προσεγγιστικά παρόμοια τιμή και για τις δύο περιπτώσεις πάχους, όπως προσδιορίζεται από τον χρόνο $t_{ON} = 1/2\pi f_{ON}$ ($\sigma_{DC} \sim 1.0 \cdot 10^{-12}$ S/cm). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ασυνέπεια που παρατηρείται, ανάμεσα στη μέτρηση στον χώρο των συχνοτήτων και σε αυτό των χρόνων, κατά τον υπολογισμό της σ_{DC} , οφείλεται στα διαφορετικά επίπεδα υγρασίας ανάμεσα στις δύο μετρήσεις (οι χαρακτηριστικές του σχήματος (α) πάρθηκαν σε 'υγρό' ηλεκτρολύτη (δηλαδή χωρίς να έχει υποστεί θερμική ανόπτηση), ενώ αυτές του (γ) αντιστοιχούν σε μέτρηση μετά από θερμική ανόπτηση στους 113 °C για 1h). Παρόλα αυτά, τα συμπεράσματα του σχήματος δεν επηρεάζονται από την ασυνέπεια αυτή. Τέλος, στα ίδια συμπεράσματα οδηγήθηκε και η μελέτη ηλεκτρολύτη πάχους 17 μm .

5.1.2 Μελέτη του ηλεκτρολύτη με πάχος στη νανοκλίμακα

Στον τμήμα 5.1.1 μελετήθηκαν εκτενώς τα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς και διεπιφανειακά φαινόμενα, στρώματος ηλεκτρολύτη POM/PMMA μεγάλου πάχους ($d = 8 \mu\text{m}$) και συγκρίθηκαν με αυτά της περίπτωσης ηλεκτρολύτη πάχους $d = 270 \text{ nm}$ (βλέπε και κεφάλαιο 4). Στο παρακάτω τμήμα 5.1.2, εξετάζονται λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά ηλεκτρολυτών με πάχος που κυμαίνεται από 58 nm ως 736 nm (και αναφέρεται εδώ ως πάχος στη περιοχή της 'νανοκλίμακας') βάση μελετών φασματοσκοπίας UV-Vis καθώς και μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και των συχνοτήτων, μετρήσεων χωρητικότητας-τάσης και μετρήσεων ρεύματος-τάσης.

5.1.2.1 Μεταβολή του πάχους του ηλεκτρολύτη

Η παράγραφος αυτή αναφέρεται στην επίδραση του πάχους του φιλμ του ηλεκτρολύτη (για πάχη $d < 800 \text{ nm}$) στα φαινόμενα πόλωσης του. Η μελέτη αυτή έγινε κυρίως μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων πυκνωτών τύπου MEOS (με υπόστρωμα *n-Si*)

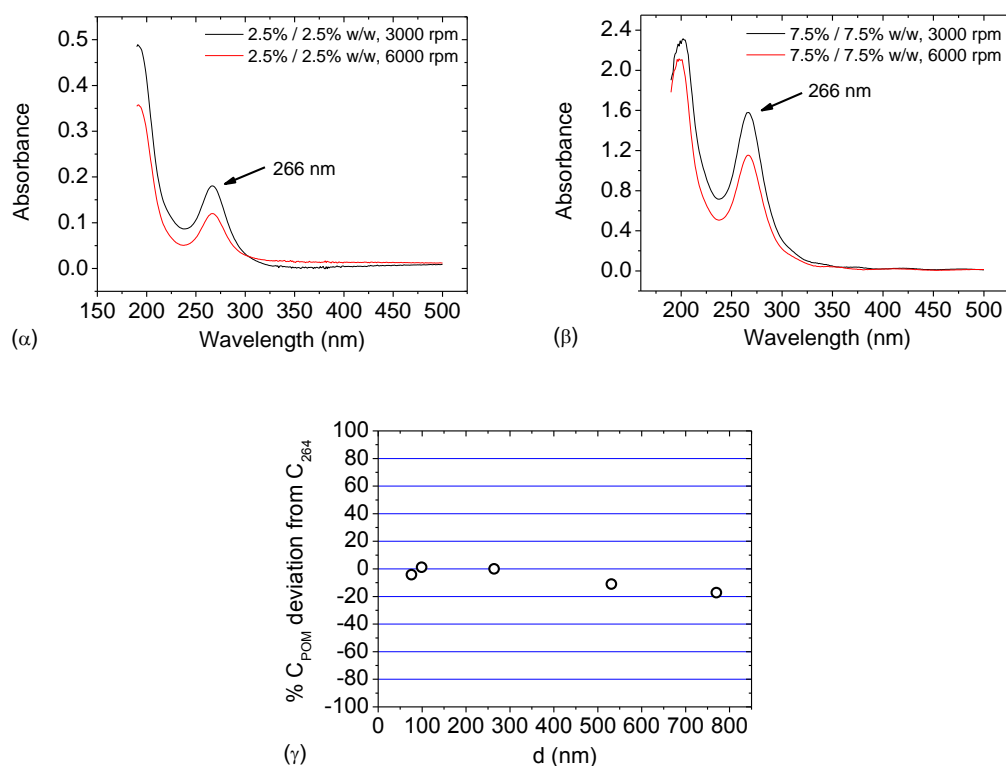
σε φιλμ ηλεκτρολύτη διαφορετικού πάχους. Οι μετρήσεις αυτές συμπληρώνονται από μετρήσεις φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού απορρόφησης. Η αλλαγή του πάχους των φιλμς έγινε είτε μεταβάλλοντας την ταχύτητα περιστροφής κατά την επίστρωση των φιλμς, είτε μεταβάλλοντας τις % κ.β. συγκεντρώσεις των *POM* και *PMMA* στο διάλυμα διατηρώντας όμως σταθερή την αναλογία βαρών *POM/PMMA* 1/1.

Συγκεκριμένα, στα πειράματα αυτά έγινε προσπάθεια αλλαγής της παραμέτρου του πάχους του φιλμ, χωρίς την ταυτόχρονη αλλαγή της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα στο φιλμ. Έτσι θα πρέπει να τονιστεί ότι η αλλαγή των % κ.β. συγκεντρώσεων των *POM* και *PMMA* στο διάλυμα, έγινε με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η αναλογία βαρών *POM/PMMA* να παραμένει σταθερή και ίση με 1/1. Για τη παρασκευή υμενίων του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* με αναλογία βαρών 1/1 χρησιμοποιήθηκαν οι συνθήκες επίστρωσης και προετοιμασίας διαλυμάτων του πίνακα 3.

Στροφές / min	<i>POM/PMMA</i> w/w	Πάχος <i>POM/PMMA</i> σε υπόστρωμα Si (nm)	Συγκέντρωση <i>POM</i> (#/cm ³)
6000	2.5 %/2.5%	76	$2.7177 \cdot 10^{20}$
3000	2.5 %/2.5%	99	$2.87219 \cdot 10^{20}$
3000	5 %/5%	264	$2.8378 \cdot 10^{20}$
6000	7.5 %/7.5%	531	$2.52568 \cdot 10^{20}$
3000	7.5 %/7.5%	770	$2.34871 \cdot 10^{20}$

Πίνακας 3. Πάχη των φιλμς του ηλεκτρολύτη όπως προκύπτουν από τις διαφορετικές συνθήκες επίστρωσης και προετοιμασίας των διαλυμάτων (ταχύτητα περιστροφής και ποσοστιαίος λόγος βαρών *POM/PMMA*). Επίσης στην τελευταία στήλη έχει υπολογιστεί η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στο φιλμ μέσω των φασμάτων *UV-Vis* του σχήματος 13.

Για κάθε πάχος φιλμ έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού σε φιλμ πάνω σε υποστρώματα quartz. Στις μετρήσεις αυτές παρακολουθείται η κορυφή απορρόφησης στα 266 nm, η οποία είναι η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του μορίου *POM* με συγκεκριμένη τιμή συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ($\epsilon_{266} = 4.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Έτσι για κάθε πάχος φιλμ, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στο φιλμ. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην τελευταία στήλη του πίνακα 3, ενώ τα αντίστοιχα φάσματα υπεριώδους-ορατού στην περίπτωση της αναλογίας 2.5 %/2.5% και 7.5 %/7.5% παρουσιάζονται στα σχήματα 13α και β αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 3, η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στο φιλμ δεν διαφέρει σε μεγάλο βαθμό καθώς αλλάζουν οι συνθήκες παρασκευής του διαλύματος και επίστρωσης του φιλμ (με ~17% μέγιστη απόκλιση της συγκέντρωσης των μορίων *POM* σε σχέση με την συγκέντρωση του *POM* στον ηλεκτρολύτη αναφοράς με αναλογία βαρών *POM/PMMA* 5%/5% και πάχος ηλεκτρολύτη 264 nm, σχήμα 13γ). Άρα μπορεί να ειπωθεί ότι η παράγραφος αυτή αναφέρεται κατά κύριο λόγο στη μελέτη αλλαγής του πάχους του φιλμ.



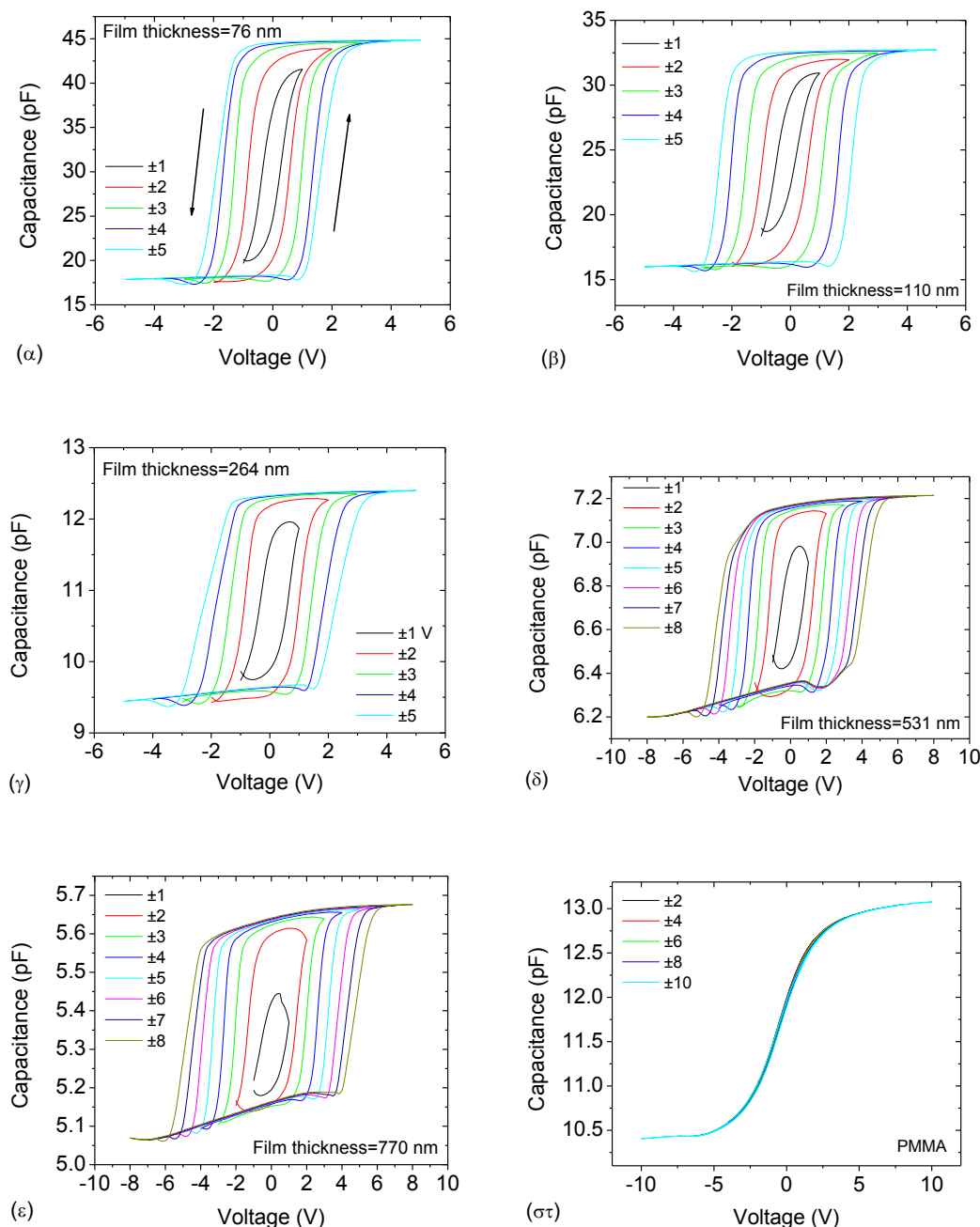
Σχήμα 13. Φάσματα υπεριώδους-ορατού απορρόφησης για ποσοστιαία αναλογία βαρών *POM/PMMA* **(α)** 2.5 %/2.5% w/w για 3000, 6000 rpm κατά την επίστρωση και **(β)** 7.5 %/7.5% w/w για 3000, 6000 rpm κατά την επίστρωση. **(γ)** Ποσοστιαία απόκλιση της συγκέντρωσης *POM*, C_{POM} για κάθε πάχος d του ηλεκτρολύτη σε σχέση με τη συγκέντρωση *POM* του ηλεκτρολύτη αναφοράς $C_{POM,ref}$ (5 %/5% w/w *POM/PMMA* σε PGMEA, 3000 rpm).

5.1.2.2 Χαρακτηριστικές χωρητικότητας-τάσης C-V

Εδώ μελετώνται οι χαρακτηριστικές *C-V* πυκνωτών με ηλεκτρολύτες διαφορετικού πάχους. Έτσι κατασκευάστηκαν πυκνωτές τύπου *MEOS* με διαφορετικά πάχη ηλεκτρολύτη (τα πάχη του πίνακα 3). Οι χαρακτηριστικές *C-V* των πυκνωτών (με 1MHz / 25mV AC σήμα που υπερτίθεται πάνω στο DC) για ρυθμό σάρωσης των τάσεων $dV/dt=1$ V/sec φαίνονται στα σχήματα 14α-ε. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται και οι *C-V* του πυκνωτή αναφοράς με διηλεκτρικό το *PMMA*, ο οποίος όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 4.1.1, δεν παρουσιάζει κάποιου είδους υστέρηση.

Στο σχήμα 15 παρουσιάζεται κανονικοποιημένη η *C-V* χαρακτηριστική για κυκλική σάρωση των τάσεων ± 5 V για ηλεκτρολύτες διαφορετικού πάχους. Στο ένθετο έχει υπολογιστεί η αντίστοιχη μεταβολή του Flat-band voltage (ή τάση επιπεδοποίησης των ενεργειακών ζωνών) ΔV_{FB} συναρτήσει του πάχους d του

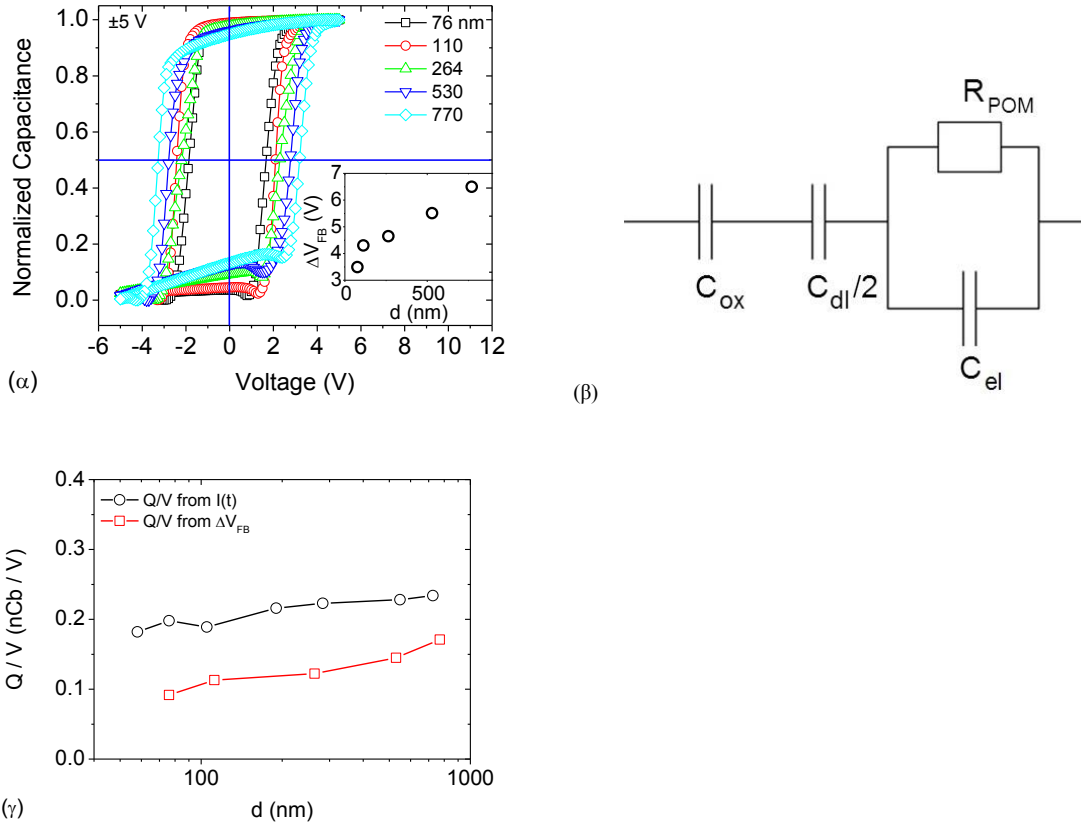
ηλεκτρολύτη. Για δεδομένη κυκλική σάρωση των τάσεων (± 5 V), το παράθυρο ΔV_{FB} αυξάνει όσο αυξάνει το πάχος του φιλμ.



Σχήμα 14. Χαρακτηριστικές $C-V$ για ρυθμό σάρωσης των τάσεων $dV/dt=1$ V/sec για πάχος του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* (με αναλογία βαρών 1/1) ίσο με **(α)** 76 nm, **(β)** 110 nm, **(γ)** 264 nm, **(δ)** 531 nm και **(ε)** 770 nm. **(σ)** Χαρακτηριστικές $C-V$ για πυκνωτή αναφοράς με διηλεκτρικό το *PMMA*. Οι χαρακτηριστικές αναφοράς δεν παρουσιάζουν υστέρηση.

Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 4, κατά την διάρκεια μιας μέτρησης $C-V$, ο ηλεκτρολύτης πολώνεται καθώς διαχωρίζονται τα ανιόντα από τα κατιόντα. Έτσι όταν τα ανιόντα/κατιόντα συγκεντρώνονται στις διεπιφάνειες του ηλεκτρολύτη με το

αλουμίνιο και το οξείδιο, δημιουργούν δυο αντίθετα φορτισμένες επίπεδες κατανομές.



Σχήμα 15. (α) Κανονικοποιημένη $C-V$ χαρακτηριστική για κυκλική σάρωση των τάσεων (± 5 V) πυκνωτές $n-Si$ MEOS με διαφορετικό πάχος ηλεκτρολύτη. Στο ένθετο έχει υπολογιστεί το παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} συναρτήσει του πάχους d του ηλεκτρολύτη για κυκλική σάρωση των τάσεων ± 5 V, όπως προκύπτει από τις $C-V$ του σχήματος 14 για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη POM/PMMA. (β) Ισοδύναμο κύκλωμα $C-V$ μέτρησης. (γ) Ευκίνητο φορτίο όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων πόλωσης $I(t)$ (βλέπε επόμενη παράγραφο), καθώς επίσης και από την μεταβολή ΔV_{FB} .

Στις παραπάνω $C-V$ μετρήσεις υψηλής συχνότητας του εναλλασσόμενου σήματος (1 MHz), η χωρητικότητα (C_{HF}) που μετριέται αντιστοιχεί ουσιαστικά σε δυο πυκνωτές συνδεδεμένους σε σειρά (C_{el} , C_{ox}) διότι τα ευκίνητα ιόντα αδυνατούν να ανταποκριθούν στο εναλλασσόμενο σήμα και κατά συνέπεια τα φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίου δεν συνεισφέρουν στη μέτρηση.

$$C_{HF} = (C_{ox} C_{el}) / (C_{ox} + C_{el})$$

Από τη χωρητικότητα C_{el} στη περιοχή συσσώρευσης ($C_{el} = \epsilon_0 \epsilon'_{el} / d_{el}$ όπου d_{el} το πάχος του ηλεκτρολύτη), υπολογίστηκε για όλες τις διατάξεις μια τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του POM/PMMA (ϵ'_{el}) ίση με 5.0 ± 0.5 που είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή που μετρήθηκε για το PMMA, ~ 3.3 , στη συχνότητα 1MHz (για τον υπολογισμό της διηλεκτρικής σταθεράς του PMMA, χρησιμοποιήθηκε η $C-V$ του σχήματος 14(στ)).

Η μεταβολή ΔV_{FB} έχει να κάνει με τη κίνηση των πρωτονίων και τη συσσώρευσή τους στα ηλεκτρόδια, ή καλύτερα με την αποσυσσώρευσή τους από τις διεπιφάνειες. Εδώ χρησιμοποιείται ο όρος αποσυσσώρευση, γιατί οι μετρήσεις $C-V$ έγιναν με σάρωση των τάσεων από μια υψηλή τάση (εδώ αρνητική, $-5V$) προς μια αντίστοιχη με ανάποδη πόλωση (εδώ $+5V$) και αντίστροφα, ξεκινώντας έτσι με μια κατάσταση όπου μέρος των πρωτονίων μαζεύεται στο άνω ή κάτω ηλεκτρόδιο (η διεπιφάνεια $Al/POM-PMMA$ για την περίπτωση αρνητικής τάσης στο άνω ηλεκτρόδιο). Για τη συγκεκριμένη σάρωση των τάσεων που εφαρμόστηκε ($-V \rightarrow +V \rightarrow -V$) στις παραπάνω μετρήσεις, καθώς η αρνητική τάση μειώνεται προς το 0, τα πρωτόνια κυρίως οδηγούνται προς το κάτω ηλεκτρόδιο για να βρουν τα ανιόντα. Με την εφαρμογή θετικών τάσεων στο άνω ηλεκτρόδιο εντείνεται η αποσυσσώρευση των πρωτονίων από το άνω (προς το κάτω) ηλεκτρόδιο, μέχρι να φτάσει το υπόστρωμα $n-Si$ στην περιοχή της συσσώρευσης (για θετικές τιμές τάσεων). Με απλά λόγια όταν ξεκινά να αυξάνεται η χωρητικότητα προς την περιοχή της συσσώρευσης το σύστημα από πλευράς κατανομής ιόντων είναι σχεδόν ουδέτερο (δηλαδή $\nabla n = 0$). Από εκεί και έπειτα (όσο αυξάνει η τάση μετά τον σχηματισμό της περιοχής της συσσώρευσης), τα πρωτόνια μαζεύονται στο κάτω ηλεκτρόδιο (διεπιφάνεια $SiO_2/POM-PMMA$) μέχρι τη στιγμή κατά την οποία αντιστρέφεται η σάρωση.

Όσον αφορά τη μεταβολή ΔV_{FB} σαν συνάρτηση του πάχους του $POM/PMMA$, πρέπει να τονιστεί είναι ότι το ΔV_{FB} συνδέεται με τη ροή, $J = J_{drift} + J_{diffusion}$, των πρωτονίων από μια διεπιφάνεια στην άλλη μέσω μιας σύνθετης διαδικασίας όπου εμπλέκεται μια ροή μεταφοράς των ιόντων:

$$J_{drift} = \sigma_{DC} E = ne\mu \frac{V}{d}$$

και μια ροή διάχυσης των διάχυσης των ιόντων:

$$J_{diffusion} = -D\nabla n$$

Με μ την ευκινησία και n τη συγκέντρωση των πρωτονίων, V την εφαρμοζόμενη τάση, d το πάχος του ηλεκτρολύτη, E το ηλεκτρικό πεδίο και $D (= \mu k_B T/e)$ τον συντελεστή διάχυσης των πρωτονίων. Για μια αρχική κατάσταση ίδια για τα όλα τα πάχη d (δηλαδή η συγκέντρωση των πρωτονίων στη μια ή στην άλλη διεπιφάνεια είναι ίδια), η ροή των πρωτονίων σε μια σάρωση της εφαρμοσμένης τάσης (όπως γίνεται στις μετρήσεις $C-V$) θα μειωθεί όσο μεγαλώνει το πάχος του φιλμ κυρίως λόγω του όρου $J_{drift} \sim 1/d$, αν υποθέσουμε ότι τα υπόλοιπα μεγέθη δεν εξαρτώνται από το πάχος d (όπως όμως θα δειχθεί παρακάτω, στην πραγματικότητα ανιχνεύεται μια μείωση της σ_{DC} και του μ για $d < 200$ nm). Αυτό έχει σαν συνέπεια την καθυστέρηση του σχηματισμού της κατάστασης συσσώρευσης (accumulation) ή αναστροφής (inversion) του υποστρώματος του $n-Si$ ημιαγωγού όσο αυξάνει το πάχος του ηλεκτρολύτη. Η φαινομενική αύξηση του ΔV_{FB} με το πάχος του $POM/PMMA$ οφείλεται στην καθυστέρηση αυτή.

Από τον ορισμό της ευκινησίας μεταφοράς ($u_d = \mu E$, με u_d την ταχύτητα μεταφοράς) μπορεί να οριστεί ο χρόνος μεταφοράς τ_{drift} (ή drift time) των ιόντων προκειμένου να διανύσουν την μακροσκοπική απόσταση d μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων:

$$\tau_{drift} = \frac{d^2}{\mu V_0}$$

Δηλαδή για δεδομένη τάση V_0 ο χρόνος τ_{drift} , εξαρτάται από το τετράγωνο της διανυόμενης απόσταση d (ή αλλιώς το πάχος του ηλεκτρολύτη) με την παραδοχή ότι η ευκινησία μ δεν εξαρτάται από το d . Για παράδειγμα, δεδομένου του ρυθμού σάρωσης των τάσεων της C-V μέτρησης ($dV/dt = 1 \text{ V/sec}$), ο χρόνος που απαιτείται για την σάρωση από την μέγιστη αρνητική ως την μέγιστη θετική τάσης ($-5V \rightarrow +5V$) είναι ίσος με $\Delta t = 10 \text{ sec}$. Ο χρόνος Δt είναι κατά προσέγγιση ο χρόνος που έχουν τα πρωτόνια στη διάθεσή τους για να μετακινηθούν από το άνω ως το κάτω ηλεκτρόδιο. Αν χρησιμοποιηθούν τυπικές τιμές για την ευκινησία των πρωτονίων (π.χ. $\mu = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ για χρόνο ανόπτησης του ηλεκτρολύτη ίσο με 1 h στους $113 \text{ }^\circ\text{C}$, βλέπε σχήμα 53) του ηλεκτρολύτη POM/PMMA¹⁶ και μια μέση τιμή τάσης για την σάρωση ($V_0 \sim 2.5V$ για $-5V \rightarrow +5V$), τότε μπορεί να προσδιοριστεί προσεγγιστικά ο χρόνος τ_{drift} . Βέβαια η μέση τιμή τάσης V_0 αποτελεί μια προσέγγιση μόνο και ο ορισμός της έχει σαν σκοπό μια εκτίμηση μόνον του χρόνου τ_{drift} , αφού κατά τη διάρκεια μέτρησης της C-V η εφαρμοζόμενη τάση μεταβάλλεται συνεχώς.

Για πάχος ηλεκτρολύτη $d = 264 \text{ nm}$ ο χρόνος είναι ίσος με $\tau_{drift} \sim 3 \text{ sec}$, ενώ για $d = 530$ και 770 nm ο χρόνος είναι ίσος με $\tau_{drift} \sim 11$ και 23 sec αντίστοιχα. Από τον απλό αυτό υπολογισμό φαίνεται πως ο χρόνος τ_{drift} είναι όχι μόνο συγκρίσιμος με το χρόνο μέτρησης Δt ($\sim 10 \text{ sec}$), αλλά για μεγάλα πάχη είναι μεγαλύτερος. Όσο μεγαλώνει δηλαδή το πάχος του ηλεκτρολύτη, ο χρόνος που απαιτείται για τη μακροσκοπική μετατόπιση των πρωτονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο μεγαλώνει. Έτσι καθώς μεγαλώνει το πάχος d , το κέντρο βάρους της κατανομής του φορτίου παρουσιάζει μια αδράνεια (ή αλλιώς μια καθυστέρηση) όσον αφορά την ανταπόκρισή του στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (ή την σάρωση των τάσεων), εμφανίζοντας έτσι μεγαλύτερη υστέρηση μέσα στον χρόνο $2 \cdot \Delta t$ μιας κυκλικής σάρωσης των τάσεων ($-V \rightarrow +V \rightarrow -V$). Όταν δηλαδή ο χρόνος τ_{drift} είναι συγκρίσιμος ή και μεγαλύτερος από τον χρόνο μέτρησης, τότε η μέτρηση δεν γίνεται σε συνθήκες ισορροπίας και η μετρούμενη μεταβολή της ΔV_{FB} (η οποία οφείλεται στην μετακίνηση του φορτίου) είναι φαινομενικά μεγαλύτερη.

Αντίθετα σε συνθήκες ισορροπίας, δηλαδή σε συνθήκες πλήρους πόλωσης του ηλεκτρολύτη (εφόσον ο χρόνος μέτρησης επαρκεί για την πλήρη πόλωση κάθε πάχους του ηλεκτρολύτη), η ΔV_{FB} δεν αναμένεται να εξαρτάται από το πάχος του ηλεκτρολύτη. Αυτό θα γίνει ευκολότερα κατανοητό και στην συνέχεια του κεφαλαίου, όπου θα αποδειχθεί ότι το ευκίνητο ιοντικό φορτίο Q του ηλεκτρολύτη είναι ανεξάρτητο του πάχους του d .

Στην απλούστερη μορφή, η μεταβολή της ΔV_{FB} δίνεται από την:

$$\Delta V_{FB} = \frac{Q}{C_{eq}}$$

Με Q ευκίνητο ιοντικό φορτίο και C_{eq} την χωρητικότητα του συστήματος σε χαμηλές συχνότητες. Η χωρητικότητα αυτή (ή αλλιώς η αντίστοιχη διηλεκτρική διαπερατότητα) μπορεί να βρεθεί από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των συχνοτήτων και αντιστοιχεί στην απόκριση της χαμηλότερης μετρούμενης συχνότητας (βλέπε και εξίσωση (11) της παραγράφου 5.1.2.4). Η χωρητικότητα αυτή μπορεί να βρεθεί και από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και τον μετασχηματισμό των μετρήσεων στον χώρο των συχνοτήτων (βλέπε παράγραφο 5.1.2.3).

Σε χαμηλές συχνότητες, η χωρητικότητα C_{eq} είναι κατά προσέγγιση ίση με την ισοδύναμη χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου C_{ox} και της διεπιφανειακής χωρητικότητας C_{dl} :

$$C_{eq} = C_{LF} = \frac{C_{ox} C_{dl}}{2C_{ox} + C_{dl}}$$

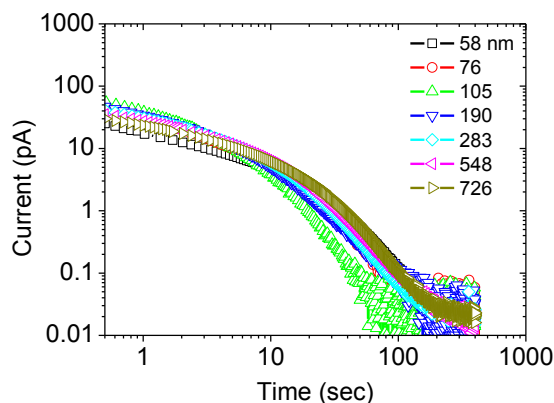
Με την C_{eq} να είναι ανεξάρτητη του πάχους του ηλεκτρολύτη. Από τη σχέση $\Delta V_{FB} = Q/C_{eq}$ προκύπτει πως σε συνθήκες πλήρους πόλωσης του ηλεκτρολύτη το παράθυρο ΔV_{FB} δεν αναμένεται να εξαρτάται από το πάχος του ηλεκτρολύτη, διότι τα Q και C_{eq} είναι ανεξάρτητα του πάχους του ηλεκτρολύτη. Βάσει των μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των συχνοτήτων (βλέπε και παράγραφο 5.1.2.4) υπολογίστηκε το φορτίο το οποίο θα αντιστοιχούσε στις τιμές του ΔV_{FB} του σχήματος 15α για μια τάση σάρωσης $\pm 5V$. Το φορτίο αυτό δίνεται από την:

$$Q = \Delta V_{FB} \cdot C_{LF}$$

Στο σχήμα 15γ φαίνεται ο υπολογισμός αυτός του φορτίου και εκφράζεται σαν φορτίο ανά μονάδα εφαρμοζόμενης τάσης. Για λόγους αναφοράς έχει σχεδιαστεί και το ευκίνητο φορτίο όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων πόλωσης $I(t)$ (βλέπε επόμενη παράγραφο). Όπως βρέθηκε στις περιπτώσεις του λεπτού (270 nm) και του παχιού (8 μm) φιλμ και όπως θα δειχθεί και παρακάτω (επόμενη παράγραφος) για πάχη στη 'νανοκλίμακα' (58 - 726 nm), σε ισορροπία το φορτίο ανά μονάδα της εφαρμοζόμενης τάσης που συσσωρεύεται στις διεπιφάνειες δεν εξαρτάται από το πάχος του φιλμ ($Q_s/V_0 \sim 0.23 \text{ nC/V}$). Το φορτίο όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων πόλωσης είναι το φορτίο ισορροπίας (δηλαδή το μέγιστο δυνατό), ενώ το φορτίο που προκύπτει από την υστέρηση ΔV_{FB} είναι ένα μεταβατικό φορτίο, έτσι όπως είναι φυσικό το φορτίο στη δεύτερη περίπτωση είναι ελαφρώς μικρότερο.

5.1.2.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων

Στη παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των χρόνων πυκνωτών τύπου *MEOM* για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* (58-726 nm), μετά από θερμική ανόπτηση τους για 0.5 h στους 112 °C. Οι μετρήσεις αυτές, των μεταβατικών ρευμάτων πόλωσης υπό τάση $V=1$ V. Οι χαρακτηριστικές των ρευμάτων για διαφορετικά πάχη ηλεκτρολυτών φαίνονται στο σχήμα 16.

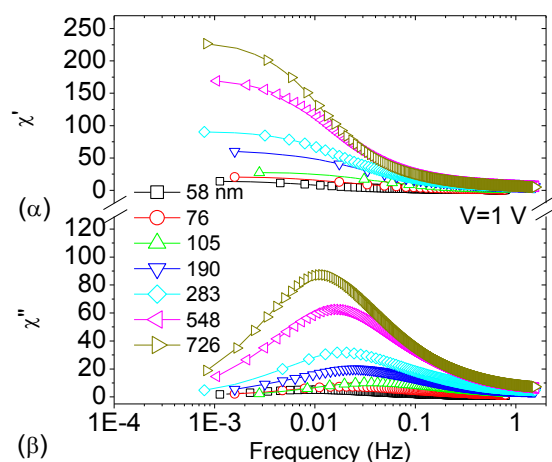


Σχήμα 16. Μεταβατικά ρεύματα πόλωσης υπό τάση $V=1$ V, για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* ($d=58-726$ nm).

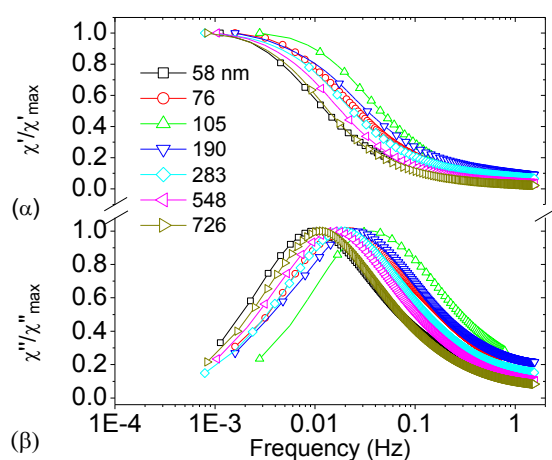
Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας φαίνονται στα σχήματα 17α-β, όπως έχουν προκύψει από προσαρμογή των ρευμάτων πόλωσης μέσω αθροίσματος διαδικασιών Debye. Στα σχήματα 18α-β έχει υπολογιστεί το κανονικοποιημένο πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας.

Από το σχήμα 17α και β φαίνεται πως καθώς αυξάνεται το πάχος του ηλεκτρολύτη, τόσο το πραγματικό όσο και το φανταστικό μέρος αυξάνουν. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη πόλωση των διεπιφανειών και μπορεί να περιγράψει βάση της θεωρίας διηλεκτρικής χαλάρωσης του Maxwell-Wagner σε ανομοιογενή υλικά. Σε πρώτη προσέγγιση το πραγματικό μέρος της διαπερατότητας σε χαμηλή συχνότητα εκφράζεται ως $\epsilon'_{LF} = \chi'_{LF} + \epsilon_{inf} = [(d+d_{ox})/d_{ox}]\epsilon'_{ox}/(1+K)$, όπου K είναι μια σταθερά < 1 η οποία οφείλεται στη συνεισφορά της διεπιφανειακής χωρητικότητας C_{dl} . Η σχέση αυτή προβλέπει ότι η ϵ'_{LF} αυξάνεται γραμμικά με το πάχος του ηλεκτρολύτη όπως παρατηρείται στα πειραματικά αποτελέσματα μέσω των μετρήσεων της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας. Θα μπορούσε επίσης να αντιληφθεί κανείς ότι όσο αυξάνει το πάχος του ηλεκτρολύτη, η διαδικασία της πόλωσης γίνεται περισσότερο 'διπολική' με την έννοια ότι το μακροσκοπικό δίπολο που δημιουργείται έχει μεγαλύτερη διπολική ροπή κυρίως λόγω της μεγαλύτερης απόστασης διαχωρισμού μεταξύ ανιόντων και κατιόντων (βλέπε και σχήμα 25). Όσον αφορά το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας (ή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, $\epsilon'' = \chi''$) η οποία σχετίζεται με την απώλεια ενέργειας εντός του

ηλεκτρολύτη, η αύξηση του στη συχνότητα ω_{peak} ($= \omega_{EP}$) με το πάχος του ηλεκτρολύτη υποδειχνει μια αυξανόμενη απώλεια ενέργειας που οφείλεται στη κίνηση των ιόντων και την απόσταση που πρέπει να διασχίσουν για να φτάσουν στις διεπιφάνειες.



Σχήμα 17. (α) Πραγματικό $\chi'(f)$ και (β) φανταστικό μέρος $\chi''(f)$ της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* (58-726 nm). Οι μετρήσεις έγιναν μετά από ανόπτηση στους 113 °C για 0.5h.

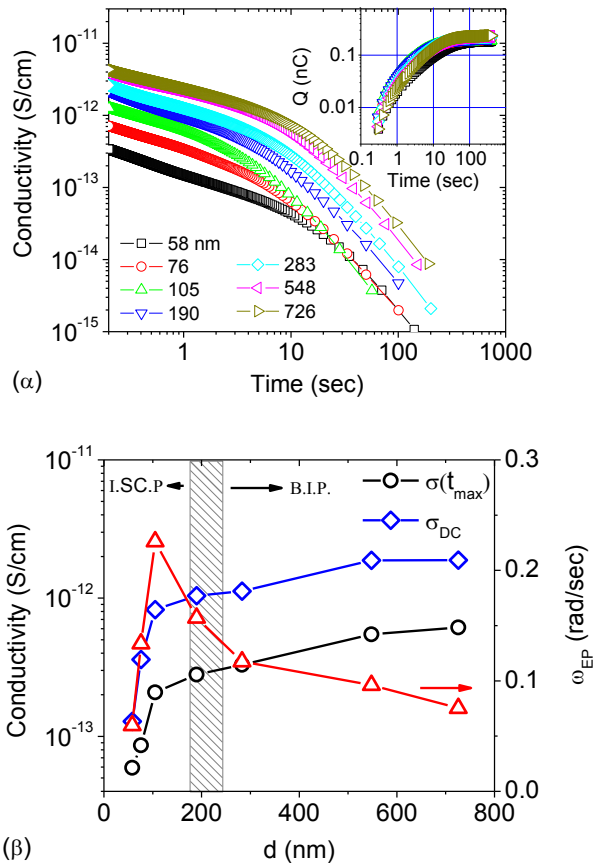


Σχήμα 18. (α) Κανονικοποιημένο πραγματικό και (β) φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* (58-726 nm), όπως προκύπτει από το σχήμα 17.

Όπως είδαμε στις περιπτώσεις των ηλεκτρολυτών με πάχος 270nm και 8μm, η συχνότητα κορυφής (ω_{EP}) του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας μικραίνει όσο αυξάνει το πάχος του ηλεκτρολύτη (βλέπε σχήμα 12), γεγονός που αποδεικνύει μια αύξηση του χρόνου πόλωσης, t_{EP} με το πάχος. Εδώ παρατηρείται η ίδια τάση από τα ~100nm μέχρι τα 736nm (σχήμα 19β). Κάτω από τα 100nm παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή η ω_{EP} ελαττώνεται όσο αυξάνει το πάχος του ηλεκτρολύτη. Μια τέτοια συμπεριφορά αποδίδεται στα φαινόμενα

πόλωσης του ηλεκτρολύτη, τα οποία είναι αρκετά έντονα ώστε να οδηγούν, όπως θα δούμε και παρακάτω στη φαινομενολογική μείωση της αγωγιμότητας σ_{DC} .

Παρόμοια φαινομενολογική μεταβολή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε μη ιοντικούς μηχανισμούς απώλειας των πολυμερών PVAc and PMMA¹⁷. Στα πολυμερή αυτά παρατηρήθηκε ο περιορισμός των μηχανισμών απώλειας α και β relaxation για πάχη μικρότερα των 100 nm. Ο Natori¹⁸ τόνισε αντίστοιχη εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς από το πάχος φιλμ μέσω της θεωρίας τοπικού πεδίου (local field theory).



Σχήμα 19. (α) Αγωγιμότητα $\sigma(t)$ όπως προκύπτει από το φανταστικό μέρος της διαπερατότητας για διαφορετικά πάχη d του ηλεκτρολύτη. **Ένθετο:** ευκίνητο ιοντικό φορτίο Q , όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων του ρεύματος. (β) Αγωγιμότητα σ για χρόνο πόλωσης $t_{max}=t(\chi''_{max})$ συναρτήσει του πάχους d του ηλεκτρολύτη. Όλες οι μετρήσεις αντιστοιχούν τάση πόλωσης $V=1$ V. Επίσης έχει υπολογιστεί και η DC αγωγιμότητα σ_{DC} , όπως προκύπτει από τη σχέση (3). Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η συχνότητα ω_{EP} για τα διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη.

Στο σχήμα 19α έχει υπολογιστεί η ιοντική αγωγιμότητα $\sigma(t)$ για τα διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη. Στο ένθετο του ίδιο σχήματος έχει υπολογιστεί το ευκίνητο ιοντικό φορτίο Q , όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων του ρεύματος. Το ευκίνητο φορτίο είναι πρακτικά ανεξάρτητο από το πάχος d του

ηλεκτρολύτη ($Q \sim 0.2$ nC κατά την πλήρη πόλωση του ηλεκτρολύτη όταν $t \rightarrow \infty$, ή το φορτίο ανά μονάδα εφαρμοζόμενης τάσης $Q/V_0 \sim 0.2$ nC/V). Στο σχήμα 19β έχει γίνει η γραφική παράσταση της ιοντικής αγωγιμότητας του σχήματος (α) για χρόνο που αντιστοιχεί στην κορυφή του φανταστικού μέρους της διαπερατότητας $t_{max} = t(\chi''_{max})$. Επίσης στο ίδιο σχήμα έχει σχεδιαστεί και αγωγιμότητα σ_{DC} , χρησιμοποιώντας τη σχέση (3). Τόσο η αγωγιμότητα $\sigma(t_{max})$, όσο και η σ_{DC} ακλουθούν παρόμοια συμπεριφορά συναρτήσεως του πάχους d του ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα 19β αυτό φαίνεται η μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας κάτω από ένα κρίσιμο πάχος (<200 nm). Για πάχη μεγαλύτερα του κρίσιμου αυτού πάχους (>200 nm), η αγωγιμότητα αποκτά ουσιαστικά μια σταθερή τιμή. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η συχνότητα ω_{EP} για τα διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη.

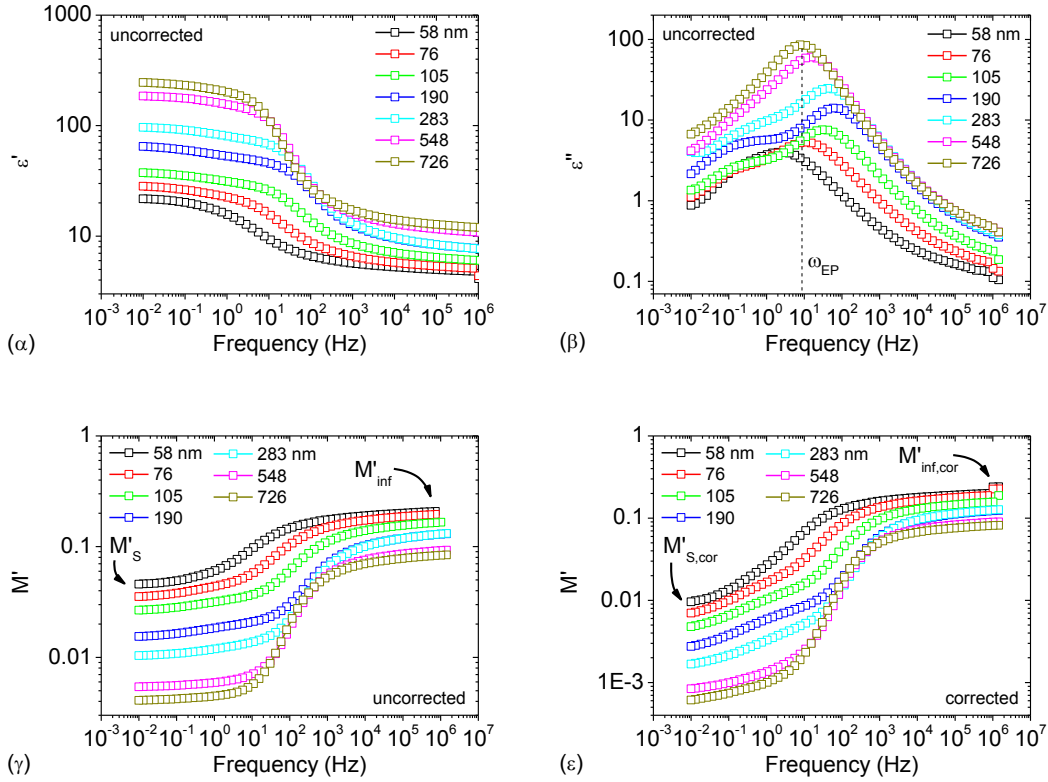
Μια ανασκόπηση των φαινομένων περιοχής φορτίου χώρου για φιλμ λεπτού πάχους έγινε από τον Maier¹⁹. Η μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν σε ανόργανους ιοντικούς αγωγούς για φιλμ λεπτού πάχους (<150 nm)²⁰. Όπως θα περιγραφεί εκτενέστερα και σε σχηματικό μοντέλο επόμενης παραγράφου η μείωση αυτή παρατηρείται όταν το διεπιφανειακό μήκος συσσώρευσης ιόντων λ είναι συγκρίσιμο με το πάχος d του φιλμ²¹. Σε τόσο λεπτά πάχη, τα φαινόμενα του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη (bulk ionic phenomena ή *B.I.P.*) περιορίζονται από τα διεπιφανειακά φαινόμενα (interfacial space charge phenomena *I.S.C.P.*), τα οποία και γίνονται συγκρίσιμα με τα φαινόμενα του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη.

5.1.2.4 Διηλεκτρική φασματοσκόπια στο χώρο των συχνοτήτων

Ενώ στην προηγούμενη παράγραφο μελετήθηκε η επίδραση του πάχους του ηλεκτρολύτη στα φαινόμενα μεταφοράς του μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων, εδώ μελετάτε η επίδραση του πάχους, μέσω αντίστοιχων μετρήσεων στο χώρο των συχνοτήτων (10^{-2} Hz- 1 Mhz, $V_{osc}=50$ mV) σε πυκνωτές τύπου *MEOM*.

Σχήμα 20α έχει μετρηθεί το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας και στο σχήμα 20β αντίστοιχο φανταστικό μέρος. Το πραγματικό μέρος του Modulus για τα διαφορετικά πάχη d του ηλεκτρολύτη ($d=58-727$ nm) φαίνεται στο σχήμα 20γ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι γραφικές των (α)-(γ) αντιστοιχούν στις μη διορθωμένες από την παρασιτική χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου, αποκρίσεις. Στα σχήματα 20δ φαίνεται το πραγματικό μέρος του Modulus και για την περίπτωση των διορθωμένων αποκρίσεων.

Ο λόγος της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_s , προς τη διηλεκτρική σταθερά ϵ_{inf} μπορεί να προσεγγιστεί από την σχέση²²:



Σχήμα 20. (α) Πραγματικό $\varepsilon'(f)$ και (β) φανταστικό μέρος $\varepsilon''(f)$ της διηλεκτρικής διαπερατότητας. (γ) Πραγματικό μέρος του Modulus $M'(f)$ για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη d , όπως προκύπτει από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων. Οι γραφικές των (α)-(γ) αντιστοιχούν στις μη διορθωμένες αποκρίσεις. (δ) Πραγματικό μέρος του Modulus $M'(f)$ που αντιστοιχεί στις διορθωμένες αποκρίσεις σύμφωνα με τις εξισώσεις (66) και (67) του κεφαλαίου 3 (για $C_{FOX}=0$). Όλες οι μετρήσεις αντιστοιχούν σε ‘υγρούς’ ηλεκτρολύτες.

$$\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{inf}} = \frac{d_T}{2\lambda} = \left(\frac{\omega_{LT}}{\omega_{EP}} \right)^2 \quad (11)$$

Με $d_T=d_1+d_2$ το συνολικό πάχος του φιλμ (με d_1 το πάχος ηλεκτρολύτη και d_2 (~10 nm) το πάχος του λεπτού οξειδίου) και λ το μήκος συσσώρευσης των ιόντων ή μήκος Debye. Στη σχέση (11), ω_{LT} είναι η συχνότητα κορυφής του $\tan\delta$ ($=\varepsilon''/\varepsilon'$) και ω_{EP} η συχνότητα πόλωσης του ηλεκτροδίου. Από την (11) το μήκος λ δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{d_T}{2} \frac{\varepsilon'_{inf}}{\varepsilon'_s} = \frac{d_T}{2} \frac{M'_s}{M'_{inf}} \quad (12a)$$

Με $M'_s=1/\varepsilon'_s$ και $M'_{inf}=1/\varepsilon'_{inf}$ το πραγματικό μέρος του Modulus.

Εκτός από τις εξισώσεις (66) και (67) του κεφαλαίου 3, η διορθωμένη απόκριση M'_{cor} , μπορεί να συνδεθεί με την μη διορθωμένη απόκριση του Modulus, M'_{uncor} , με την απλή σχέση:

$$M'_{cor} = \frac{d_T}{d_1} M'_{uncor} - \frac{d_2}{d_1} \varepsilon'_2 \quad (12\beta)$$

Με ε'_2 (~ 3.9) τη διηλεκτρική σταθερά του SiO_2 . Στην περίπτωση της διορθωμένης απόκρισης (χωρίς τη συνεισφορά του στρώματος SiO_2), το μήκος λ δίνεται από την σχέση:

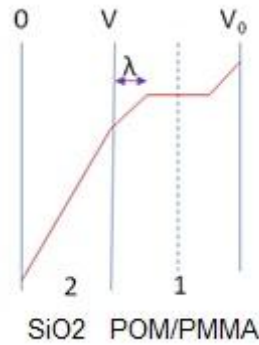
$$\lambda = \frac{d_1}{2} \frac{M'_{S,cor}}{M'_{inf,cor}} \quad (12\gamma)$$

Με $M'_{S,cor}$ και $M'_{inf,cor}$ (σχήμα 20γ) τις διορθωμένες τιμές των M'_S και M'_{inf} (σχήμα 20ε) αντίστοιχα.

Το μήκος διάχυσης $1/k(=\lambda)$ των ιόντων δίνεται επίσης από την σχέση (σχέση (8α) κεφάλαιο 2, παράγραφος 2.2.1):

$$\lambda = 1/k = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 n_0} \right)^{1/2} \quad (12\delta)$$

Με τη σχέση (12δ) μπορεί κανείς να υπολογίσει το ευκίνητο φορτίο, χρησιμοποιώντας τιμές του λ οι οποίες υπολογίζονται με κάποια από τις μεθόδους που αναφέρονται εδώ. Χρησιμοποιώντας τις τιμές του λ , όπως προκύπτουν από την εξίσωση (12α), το ευκίνητο φορτίο υπολογίζεται $\sim 0.06-0.12$ nC.



Σχήμα 21. Πτώση τάσης της διάταξης *MEOM* (στρώματα SiO_2 και *POM/PMMA* πάχους d_1 και d_2 και διηλεκτρικής σταθερές ε_1 και ε_2 αντίστοιχα) για εφαρμοζόμενη εξωτερική τάση V_0 στα άκρα της διάταξης.

Εναλλακτικά το μήκος συσσώρευσης των ιόντων μπορεί να προσδιοριστεί μέσω του ευκίνητου ιοντικού φορτίου Q_S . Το ευκίνητο φορτίο Q_S (~ 0.2 nC για όλες τις περιπτώσεις πάχους του ηλεκτρολύτη, βλέπε σχήμα 19) προσδιορίζεται από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων $I(t)$ στον χώρο των χρόνων για κάθε πάχος d του ηλεκτρολύτη. Έτσι, αν θεωρήσει κανείς τα δύο στρώματα, SiO_2 και *POM/PMMA*, μιας διάταξης *MEOM* (σχήμα 21), μια εφαρμοζόμενη εξωτερική τάση V_0 στα άκρα της διάταξης διαμοιράζεται στα στρώματα SiO_2 και *POM/PMMA* πάχους d_1 και d_2

και διηλεκτρικής σταθεράς ε_1 και ε_2 αντίστοιχα ($\varepsilon_1 = \varepsilon'_{dl} \varepsilon_0 \approx \varepsilon'_{inf} \varepsilon_0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon'_{ox} \varepsilon_0$ με $\varepsilon'_{ox} \sim 3.9$). Συμφώνα με το νόμο του Gauss, στη διεπιφάνεια SiO_2 και $POM/PMMA$ οι διηλεκτρικές μετατοπίσεις $D = \varepsilon E$ είναι ίσες:

$$\varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2$$

Με E_1 και E_2 το ηλεκτρικό πεδίο στα στρώματα SiO_2 και $POM/PMMA$ αντίστοιχα. Η εξωτερική τάση V_0 συνδέεται με το φορτίο Q_s , με τη σχέση:

$$V_0 = Q_s / C \quad (13\alpha)$$

Με C τη χωρητικότητα του συστήματος σε χαμηλές συχνότητες:

$$C = \frac{\frac{\varepsilon_1 A}{d_1} \frac{\varepsilon_2 A}{d_2}}{\frac{\varepsilon_1 A}{d_1} + \frac{\varepsilon_2 A}{d_2}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 A}{(\varepsilon_2 d_1 + \varepsilon_1 d_2)} \quad (13\beta)$$

Η τάση V_0 διαμοιράζεται στα στρώματα SiO_2 και $POM/PMMA$:

$$V_0 = E_1 d_1 + E_2 d_2$$

Με $E_1 = (V_0 - V)/d_1$ (με $d_1 = 2\lambda$) και $E_2 = V/d_2$ (με $d_2 = d_{ox}$) και V την τάση στην διεπιφάνεια SiO_2 και $POM/PMMA$. Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι το φορτίο Q_s είναι ίσο με:

$$Q_s = (V_0 - V) \frac{\varepsilon_1 A}{d_1} = V \frac{\varepsilon_2 A}{d_2} \quad (13\gamma)$$

ή από τις σχέσεις (13α) και (13β):

$$2\lambda = d_1 = \varepsilon_1 \left(\frac{V_0 A}{Q_s} - \frac{d_2}{\varepsilon_2} \right) \quad (13\delta)$$

Η σχέση (13δ) χωρίς τη συνεισφορά του οξειδίου (δλ. $d_2 = 0$) προσδιορίστηκε από τον Coelho²³ θεωρώντας την πόλωση του ηλεκτροδίου ως μια απλή διαδικασία Debye.

Για δεδομένη τάση V_0 στην περίπτωση κατά την οποία μεταβάλλεται το πάχος d_2 του SiO_2 , τότε μεταβάλλεται η πτώση τάσης $(V_0 - V)$ στο στρώμα $POM/PMMA$ (διότι μεταβάλλεται και η πτώση τάσης V στο στρώμα SiO_2), με αποτέλεσμα να υπολογίζεται εσφαλμένα διαφορετικό ευκίνητο φορτίο Q_s . Για πάχος d_2'' , η εξωτερική τάση V_0'' πρέπει να τροποποιηθεί έτσι ώστε να προκύπτει το ίδιο ευκίνητο φορτίο σε σχέση με κάποιο ορισμένο πάχος αναφοράς d_2' , τάση V_0' και φορτίο Q_s' (π.χ. για $d_2' = 10$ nm). Στην περίπτωση αυτή η τάση V_0'' προκύπτει από τις σχέσεις (13α) και (13β) θεωρώντας ίσο φορτίο ($Q_s' = Q_s''$) για πάχη d_2' και d_2'' , σαν:

$$V_0'' = V_0' + \frac{Q_s'}{A\varepsilon_2} (d_2'' - d_2') \quad (13\varepsilon)$$

Από τις σχέσεις (12α), (12γ), (13δ), έχει υπολογιστεί το μήκος της περιοχής συσσώρευσης ιόντων λ , συναρτήσει του πάχους d του ηλεκτρολύτη (σχήμα 22α). Από το σχήμα 20 έγινε ο υπολογισμός των M'_S και M'_{inf} , $M'_{S,cor}$ και $M'_{inf,cor}$. Από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων του σχήματος 16 υπολογίστηκε το Q_S . Οι τιμές του σ_{DC} προσδιορίστηκαν από την συχνότητα f_E (μέγιστο του $d \log^2 \varepsilon' / d \log f^2$) όπως θα περιγραφεί και παρακάτω (βλέπε σχήματα 23 και 24). Οι τιμές του λ ποικίλουν ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (13δ), οι τιμές του λ είναι πρακτικά σταθερές, ενώ από τις υπόλοιπες εξισώσεις οι τιμές του λ αυξάνουν ελαφρά με το πάχος του ηλεκτρολύτη.

Πιο ξεκάθαρα συμπεράσματα εξάγονται, σχεδιάζοντας ξανά τη γραφική του ίδιου σχήματος σαν επί τις εκατό ποσοστό του πάχους του ηλεκτρολύτη ($100 \cdot (2\lambda/d)$) στο οποίο συμβαίνει η συσσώρευση ιόντων (γραφική σχήματος 22β). Από το σχήμα αυτό φαίνεται (ανεξαρτήτως της μεθόδου που χρησιμοποιείται) πως καθώς αυξάνει το πάχος d του ηλεκτρολύτη, μειώνεται ποσοστό πάχους του στο οποίο παρατηρείται η συσσώρευση ιόντων στις διεπιφάνειες. Για παράδειγμα στην περίπτωση υπολογισμού του λ μέσω της εξίσωσης (12α), φαίνεται πως σε μεγάλα πάχη όπως στην περίπτωση των 726 nm, σε ένα μικρό ποσοστό του πάχους του ($\sim 5\%d$ ή $d \sim 41\lambda$) παρατηρείται η συσσώρευση ιόντων στις διεπιφάνειες. Καθώς μειώνεται το πάχος του ηλεκτρολύτη, το ποσοστό του πάχους στο οποίο παρατηρείται συσσώρευση ιόντων στον ηλεκτρολύτη αυξάνει. Για παράδειγμα στην περίπτωση του λεπτού ηλεκτρολύτη των 58 nm, το πάχος 2λ στο οποίο παρατηρείται η συσσώρευση ιόντων στις διεπιφάνειες ξεπερνά το $25\%d$ ($d \sim 8\lambda$) του συνολικού πάχους του φιλμ. Δηλαδή, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, καθώς μειώνεται το πάχος του ηλεκτρολύτη, τα διεπιφανειακά φαινόμενα γίνονται εντονότερα και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη φαινομενολογική μείωση της αγωγιμότητας του, καθώς μειώνεται το πάχος του¹⁹ (βλέπε και παρακάτω). Παρόμοια μείωση της αγωγιμότητας, με τη μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε πρόσφατα και σε ιοντικούς αγωγούς $AgAsS^{2,24}$.

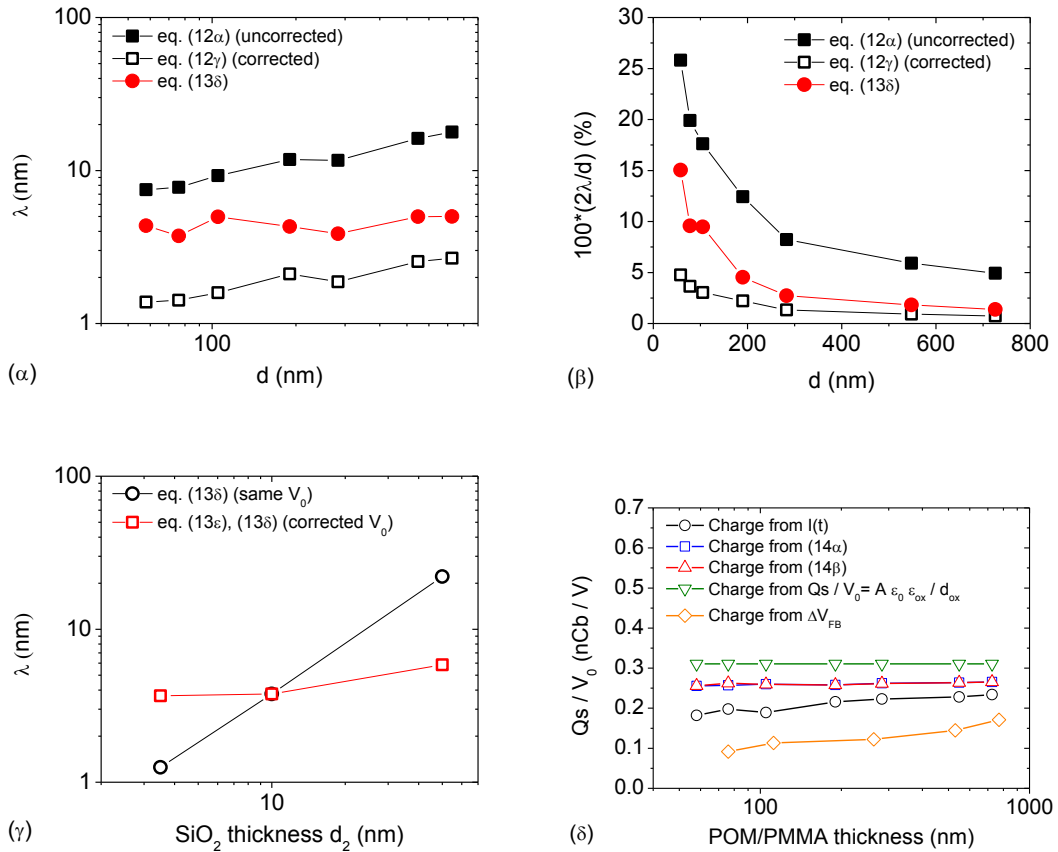
Στο σχήμα 22γ έγιναν υπολογισμοί του λ για πυκνωτές *MEOM* με διαφορετικά πάχη SiO_2 ($d_2=3.5, 10, 50$ nm). Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν μέσω του φορτίου Q_S (πολώνοντας κάθε διάταξη υπό τάση $V_0=1$ V και προσδιορίζοντας το Q_S από κάθε απόκριση πόλωσης $I(t)$) και χρησιμοποιώντας τη σχέση (13δ). Από το σχήμα αυτό φαίνεται πως αν δεν ληφθεί υπόψη η πτώση τάσης στο οξείδιο (εξίσωση 13δ) τότε υπολογίζεται εσφαλμένα ένα μήκος λ , το οποίο εξαρτάται από το πάχος d_2 του οξειδίου ($\lambda \sim 2-25$ nm). Ο υπολογισμός αυτός δεν έχει κάποια φυσική υπόσταση και θεωρείται εσφαλμένος διότι δεν υπάρχει κάποιο φυσικό αίτιο εξάρτησης του λ από το d_2 . Αντιθέτως αν ληφθεί υπόψη η πτώση τάσης στο οξείδιο (εξίσωση 13ε και 13δ) τότε το μήκος λ που προσδιορίζεται έχει σταθερή τιμή ($\lambda \sim 4-6$ nm).

Θεωρώντας την περίπτωση των διορθωμένων μετρήσεων τότε, $d = d_{pom}$, και $\epsilon'_s = \epsilon'_{scorr}$. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (11) και (13γ) προκύπτει μια έκφραση για το ευκίνητο φορτίο:

$$Q_s = \frac{V_0 \epsilon_0 \epsilon'_{scorr} \epsilon_{ox} A}{d_{pom} \epsilon_{ox} + d_{ox} \epsilon'_{scorr}} \quad (14\alpha)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση (12β) ισχύει η ισότητα:

$$Q_s = \frac{V_0 \epsilon_0 \epsilon'_{scorr} \epsilon_{ox} A}{d_{pom} \epsilon_{ox} + d_{ox} \epsilon'_{scorr}} = \frac{V_0 \epsilon_0 \epsilon'_s A}{d_T} \quad (14\beta)$$



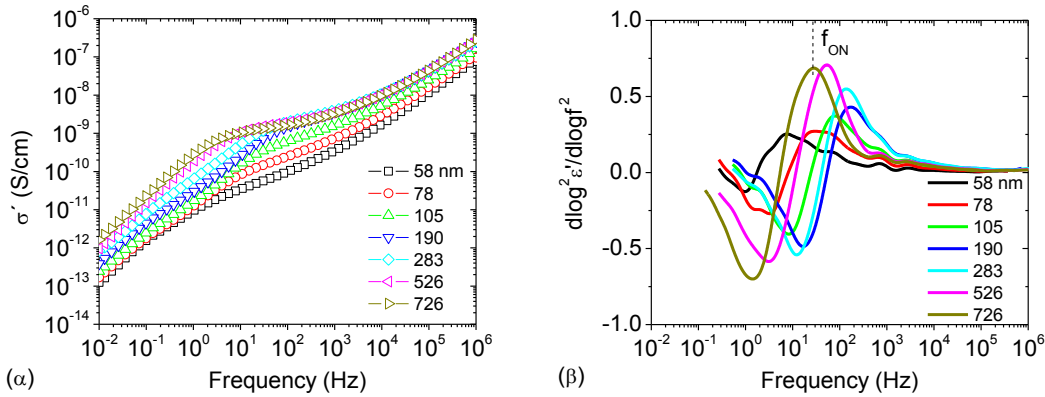
Σχήμα 22. (α) Πάχος περιοχής συσσώρευσης ιόντων λ , συναρτήσει του πάχους d ($=d_1$) του ηλεκτρολύτη, όπως προκύπτει από τις σχέσεις (12α), (12δ), (13δ) (για πάχος SiO_2 $d_2=10$ nm). (β) Επί τις εκατό ποσοστό του πάχους του ηλεκτρολύτη ($100 \cdot (2\lambda/d)$) στο οποίο συμβαίνει η συσσώρευση ιόντων (μήκους 2λ συνολικά για τις δυο διεπιφάνειες) κατά την πόλωση του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του πάχους d του ηλεκτρολύτη. (γ) Πάχος περιοχής συσσώρευσης ιόντων λ , για διατάξεις MEOM με διαφορετικά πάχη SiO_2 ($d_2=3.5, 10, 50$ nm). Οι υπολογισμοί της γραφικής (γ) έγιναν χωρίς να ληφθεί υπόψη η πτώση τάσης στο οξείδιο (εξίσωση 13γ), ενώ έγιναν και λαμβάνοντας υπόψη η πτώση τάσης στο οξείδιο (εξίσωση 13δ και 13γ). (δ) Υπολογισμός ευκινήτου φορτίου ανά μονάδα εφαρμοζόμενης τάσης όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων πόλωσης $I(t)$, την μεταβολή της ΔV_{FB} , τις σχέσεις (14α) και (14β) και την $Q_s / V_0 = \epsilon_0 \epsilon_{ox} A / d_{ox}$.

Στο σχήμα 22δ έχει υπολογιστεί το φορτίο ανά μονάδα εφαρμοζόμενης τάσης μέσω της εξίσωσης (14α) και (14β) (το δεύτερο μέρος). Οι δυο εξισώσεις όπως είναι φυσικό δίνουν όμοιο φορτίο. Επίσης έχει υπολογιστεί και το φορτίο στην περίπτωση κατά την οποία παρατηρούνταν μηδενική πτώση τάσης στον ηλεκτρολύτη, σε αντίθεση δηλαδή με τις εξισώσεις (14α) και (14β). Ο υπολογισμός αυτός έγινε μέσω της εξίσωσης $Q_s / V_0 = \epsilon_0 \epsilon_{ox} A / d_{ox}$ (βλέπε εξίσωση (13γ) για $V=V_0$) και δίνει, όπως είναι φυσικό το άνω όριο του υπολογισμού του φορτίου, διότι θεωρείται μηδενική πτώση τάσης τον ηλεκτρολύτη. Στο ίδιο σχήμα έχουν σχεδιαστεί ξανά οι τιμές της γραφικής 15γ, δηλαδή το ευκίνητο φορτίο όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων πόλωσης $I(t)$, καθώς επίσης και από την μεταβολή της ΔV_{FB} . Οι πειραματικές τιμές του Q_s/V_0 από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων $I(t)$ είναι ελαφρώς μειωμένες σε σχέση με αυτές των εξισώσεων (14α) (14β) λόγω του ορίου της μετρητικής διάταξης.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δείχνει πως ανάλογα με το ηλεκτρολυτικό σύστημα το πάχος λ του *EDL* θεωρείται ότι εκτείνεται από μερικά Angstrom (\AA) ως μερικά νανόμετρα. Εφαρμόζοντας την εξίσωση (11), σε μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ($\Delta\Phi$) της βιβλιογραφίας, διαφορετικές τιμές του λ υπολογίστηκαν για λόγους σύγκρισης. Η τιμή του λ του ηλεκτρολύτη (PSS:H)²⁵ σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 10% υπολογίστηκε περίπου $\sim 3 \text{ \AA}$. Στην παραπάνω εργασία, οι συγγραφείς αναφέρουν υψηλές τιμές της ενεργούς χωρητικότητας ($20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) σε χαμηλές συχνότητες. Πρόσφατα αναφέρθηκε χαμηλότερη τιμή της ενεργούς χωρητικότητας ($5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) μεμβράνης του ηλεκτρολύτη PTFE:PFSA²⁶. Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι οι χαμηλότερες τιμές αυτές, οφείλονται στη μεγαλύτερη έκταση των στρωμάτων *EDL*. Από τις μετρήσεις $\Delta\Phi$ που παρουσιάζουν στην εν λόγω εργασία, η τιμή του λ για ‘ξηρές’ μεμβράνες υπολογίζεται $\sim 1.9 \text{ nm}$ (μέσω της εξίσωσης (11)). Από μετρήσεις $\Delta\Phi$ του συνθέτου ηλεκτρολύτη PEO/LiCF₃SO₃²⁷ (για διάφορες αναλογίες EO/Li), η τιμή του λ υπολογίζεται περίπου 2.5-3.75 nm. Στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη POM/PMMA, οι υψηλές τιμές λ , μπορεί να οφείλονται στις χαμηλές τιμές της ενεργούς χωρητικότητας του ηλεκτρολύτη ($< 2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) και τις αντίστοιχα χαμηλές τιμές επιφανειακής συγκέντρωσης φορέων ($< 2 \cdot 10^{12} \text{ protons}/\text{cm}^2$) σε σχέση με τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας για πολυμερικούς ηλεκτρολύτες ($C=1-500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ και $n > 10^{14} \text{ charges}/\text{cm}^2$)²⁸⁻²⁹.

Στο σχήμα 23α παριστάνεται το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας σ' για τα διαφορετικά πάχη d του ηλεκτρολύτη. Από το σχήμα αυτό φαίνεται μια γενικότερη μείωση του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας σ' , καθώς μειώνεται το πάχος του ηλεκτρολύτη, ιδίως σε συχνότητες μικρότερες των 10 kHz. Επίσης όταν το πάχος του ηλεκτρολύτη είναι μικρό, τότε η περιοχή της *DC* αγωγιμότητας (πλατό της σ' σε ενδιάμεσες συχνότητες) δεν είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτη. Η περιοχή αυτή όμως γίνεται σταδιακά εμφανής καθώς αυξάνει το πάχος του ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα 23β έχει υπολογιστεί σε κάθε περίπτωση πάχους d η ποσότητα $d \log^2 \epsilon' / d \log f^2$. Όπως προαναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, το μέγιστο της ποσότητας

$d \log^2 \varepsilon' / d \log f^2$ αντιστοιχεί προσεγγιστικά στη συχνότητα f_{ON} με την οποία συμπίπτει η τιμή της DC ιοντικής αγωγιμότητας σ_{DC} .

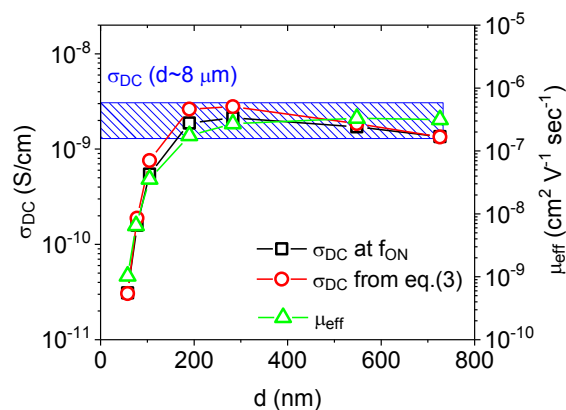


Σχήμα 23. (α) Πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας $\sigma'(f)$ για ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* διαφορετικού πάχους ($d=58-726$ nm). (β) Υπολογισμός της ποσότητας $d \log^2 \varepsilon' / d \log f^2$. Για τις διορθώσεις των παρασιτικών χωρητικότητων βλέπε σχέσεις (66)-(67) του κεφαλαίου 3 και (2)-(3) του κεφαλαίου 4. Οι μετρήσεις αντιστοιχούν σε ‘υγρούς’ ηλεκτρολύτες.

Οι τιμές της αγωγιμότητας σ_{DC} συναρτήσει του πάχους d του ηλεκτρολύτη σχεδιάζονται στο σχήμα 24. Η τιμές της σ_{DC} προσδιορίστηκαν στη συχνότητα f_{ON} (το μέγιστο της ποσότητας $d \log^2 \varepsilon' / d \log f^2$) και μέσω της σχέσης (3). Από το σχήμα αυτό προκύπτουν παρόμοια συμπεράσματα με αυτά της φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων (βλέπε και σχήμα 19). Έτσι φαίνεται πως για πάχη d μικρότερα μιας οριακής τιμής ($d < 200$ nm), η ιοντική αγωγιμότητα σ_{DC} μειώνεται συνολικά κατά δυο τάξεις μεγέθους μέχρι το πάχος $d=58$ nm. Η συμπεριφορά αυτή όπως έχει περιγραφεί και παραπάνω οφείλεται στον περιορισμό των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς στον κυρίως όγκο του ηλεκτρολύτη, από τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Για λόγους αναφοράς σχεδιάζεται και η τιμή της σ_{DC} για πάχος ηλεκτρολύτη στη περιοχή της μικροκλίμακας ($d \sim 8$ μm , διατηρώντας σταθερή την αναλογία *POM/PMMA* 1/1 ή 5%/5% w/w σε PGMEA). Καθώς αυξάνει το πάχος του ηλεκτρολύτη φαίνεται πως η τιμή της σ_{DC} αποκτά μια σταθερή τιμή. Αυτό συμβαίνει όταν τα φαινόμενα της DC ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη παύουν να καταστέλλονται από τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Έτσι όταν το μήκος συσσώρευσης των ιόντων $2l$ γίνεται συγκρίσιμο με το πάχος του ηλεκτρολύτη d ($\sim d_T$ στη παρούσα περίπτωση), τότε παρατηρείται μείωση της σ_{DC} αγωγιμότητας. Θα πρέπει να αναφερθεί πως παρατηρείται μια πολύ μικρή μείωση της σ_{DC} για τα πάχη $d=548, 726$ nm. Η μείωση αυτή ενδέχεται να οφείλεται στη μικρή μείωση της συγκέντρωσης των μορίων *POM* για τα δυο αυτά πάχη ($\sim 17\%$ σε σχέση με τη συγκέντρωση αναφοράς του $d=264$ nm, βλέπε και σχήμα 13). Όπως θα περιγραφεί και στο τμήμα 5.2, η μείωση της συγκέντρωσης των μορίων *POM* οδηγεί στη μείωση της σ_{DC} .

Στο σχήμα 24, έχει επίσης υπολογιστεί η ενεργός ευκινησία των φορέων μ_{eff} , μέσω της σχέσης (4). Οι υπολογισμοί της μ_{eff} έγιναν χρησιμοποιώντας σαν τιμές της συγκέντρωσης n_0 , τις τιμές που προκύπτουν από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων $I(t)$

του σχήματος 19α, εκφρασμένες σαν συγκέντρωση ευκίνητων φορέων ($n_0 = Q/eAd$). Ομοίως με την σ_{DC} , η μ_{eff} παρουσιάζει μια φαινομενική μείωση για εξαιρετικά μικρά πάχη ($d < 200$ nm). Απουσία των διεπιφανειακών φαινομένων, η ευκινησία των φορέων αναμένεται να μην εξαρτάται από το πάχος του ηλεκτρολύτη. Για τους λόγους όμως που αναφέρθηκαν και στην περίπτωση μείωσης της σ_{DC} , έτσι και εδώ παρατηρείται μια φαινομενολογική μείωση της ευκινησίας μ_{eff} των φορέων για $d < 200$ nm.



Σχήμα 24. Ιοντική DC αγωγιμότητα σ_{DC} για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη POM/PMMA ($d=58-726$ nm), όπως προκύπτει από τη συχνότητα του μεγίστου της ποσότητας $d \log^2 \varepsilon' / d \log^2 f^2$ ($\sim f_{ON}$) και την σχέση (3). Για λόγους σύγκρισης δείχνεται και το τυπικό εύρος των τιμών της DC αγωγιμότητας για ηλεκτρολύτες πάχους στην περιοχή της μικροκλίμακας. Στο σχήμα έχει επίσης υπολογιστεί από την σχέση (4), η ενεργός ευκινησία των φορέων μ_{eff} .

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της διατριβής, παρόμοιες μετρήσεις με αυτές του σχήματος 23, έγιναν σε ‘ξηρούς’ ηλεκτρολύτες, με εναλλασσόμενη τάση, σταθερού πλάτους ή σταθερού πεδίου. Τα συμπεράσματα όσον αφορά τον περιορισμό της DC αγωγιμότητας παραμένουν σε γενικές γραμμές αμετάβλητα και στις περιπτώσεις αυτές.

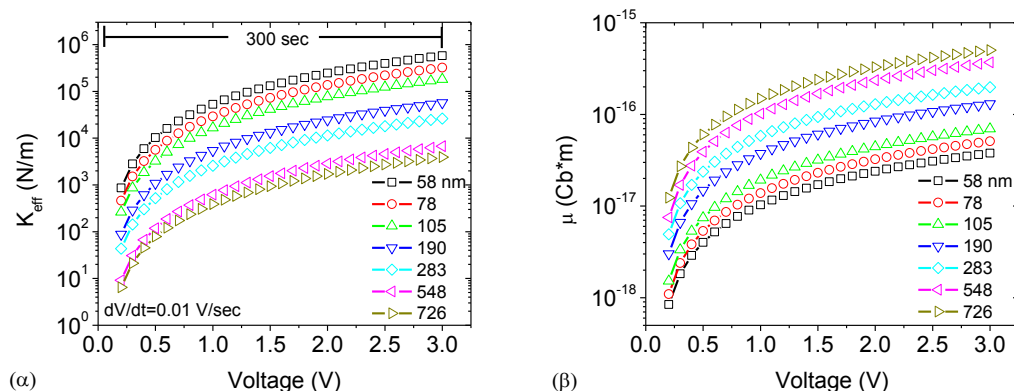
5.1.2.5 Εικόνα της κατανομής φορτίου του ηλεκτρολύτη POM/PMMA

Συνδυάζοντας τα συμπεράσματα των παραπάνω παραγράφων όσον αφορά τη επίδραση του πάχους του ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και την ανάλυση των μετρήσεων Ρεύματος-Τάσης, στην παράγραφο αυτήν κατασκευάζεται ένα ποιοτικό μοντέλο που απεικονίζει την κατάσταση πόλωσης του ηλεκτρολύτη POM/PMMA συναρτήσει του πάχους του.

Εφαρμόζοντας μια γραμμικά αυξανόμενη τάση ($dV/dt=0.01$ V/sec), ανιχνεύοντας τις χαρακτηριστικές $I-V$ και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (60)-(64) του κεφαλαίου 3, υπολογίζεται η διπολική ροπή $\mu(V)$ που αναπτύσσεται στους ηλεκτρολύτες διαφορετικού πάχους, καθώς επίσης και την ενεργό σταθερά του ελατηρίου $k_{eff}(V)$ (σχήμα 25). Από το σχήμα αυτό, φαίνεται πως καθώς αυξάνει το

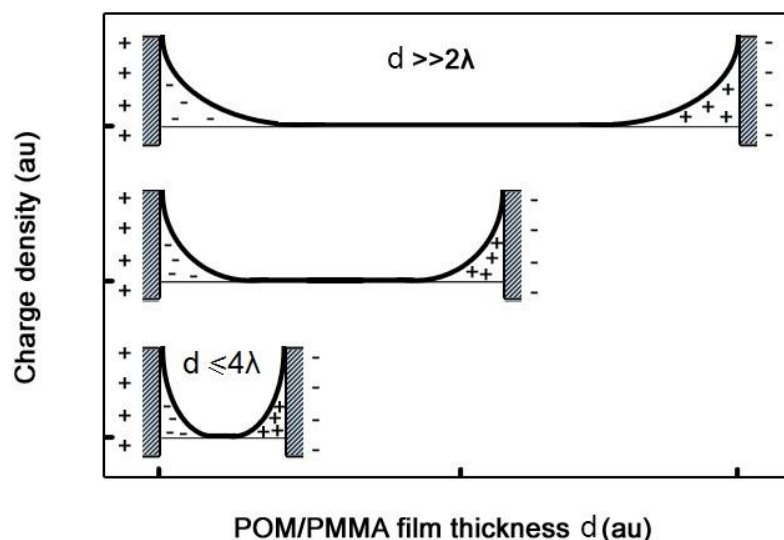
πάχος του φιλμ του ηλεκτρολύτη, αυξάνεται και η ικανότητα πόλωσης του και αυτό εκφράζεται σαν αύξηση της μακροσκοπικής ροπής μ . Αντίθετα, με τη μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη, παρατηρείται μια αύξηση της ενεργούς σταθεράς του ελατηρίου k_{eff} . Η αύξηση αυτή, εκφράζει την αυξημένη δυσκολία σχηματισμού του διπόλου ή αλλιώς διαχωρισμού των πρωτονίων από τα ανιόντα με τη μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη. Η αύξηση αυτή σχετίζεται με τη μείωση της ικανότητας πόλωσης του ηλεκτρολύτη καθώς μειώνεται το πάχος του.

Η αύξηση της σταθεράς K_{eff} υποδηλώνει ένα ‘σκληρό ελατήριο’ το οποίο είναι δύσκολο να ‘επιμηκυνθεί’ με την επίδραση της εξωτερικής δύναμης. Στη παρούσα περίπτωση το ρόλο της εξωτερικής δύναμης διαδραματίζει το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο του ηλεκτρολύτη, ποιοτικά εκφράζεται με το μέγεθος K_{eff} . Με μεγάλη τιμή K_{eff} να αντιστοιχεί σε έντονο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Αυτό άλλωστε είναι προφανές και από την απόκριση πόλωσης του σχήματος 19, για τις διατάξεις διαφορετικού πάχους ηλεκτρολύτη. Αν και το πάχος του ηλεκτρολύτη διαφέρει κατά πολύ, ωστόσο όμως η εφαρμογή την ίδιας τάσης πόλωσης ($V=1$ V), δημιουργεί ρεύμα πόλωσης παρόμοιου επιπέδου σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ διαισθητικά θα περίμενε κάποιος με την μείωση του πάχους να αυξάνει το ρεύμα πόλωσης υπό την ίδια τάση.



Σχήμα 25. (α) Ενεργός σταθερά του ελατηρίου $k_{eff}(V)$ και (β) διπολική ροπή $\mu(V)$ που αναπτύσσεται στους ηλεκτρολύτες διαφορετικού πάχους. Οι χαρακτηριστικές αυτές υπολογίστηκαν μετά από εφαρμογή γραμμικά αυξανόμενης τάσης ($dV/dt=0.01$ V/sec), μέτρηση της $I-V$ και χρήση των σχέσεων (60)-(64) του κεφαλαίου 3.

Συνδυάζοντας τα συμπεράσματα των παραστάσεων των σχήματος 24 και 25, κατασκευάζεται στο σχήμα 26 ένα ποιοτικό διάγραμμα της κατανομής του φορτίου μέσα στον πολωμένο ηλεκτρολύτη συναρτήσει του πάχους του. Για μεγάλα πάχη του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$ όπου το πάχος της συσσώρευσης ιόντων 2λ είναι αρκετά μικρότερο από το συνολικό πάχος του φιλμ, δεν παρατηρούνται φαινόμενα περιορισμού της ιοντικής αγωγιμότητας. Αντιθέτως για μικρά πάχη του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$, το πάχος της συσσώρευσης ιόντων 2λ , είναι συγκρίσιμο με το συνολικό πάχος του φιλμ ($d \leq 4\lambda$) και για τον λόγο αυτόν παρατηρούνται φαινόμενα περιορισμού της ιοντικής αγωγιμότητας σ_{DC} .



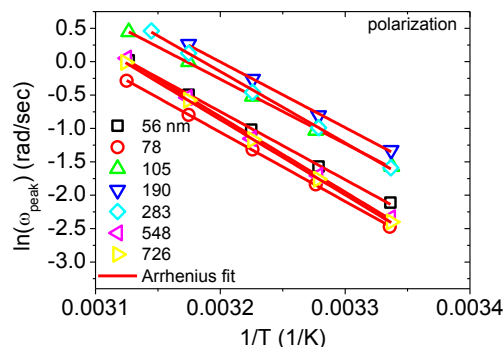
Σχήμα 26. Σχηματικό φαινομένων πόλωσης περιοχής φορτίου χώρου για διαφορετικά πάχη d του υμενίου του ηλεκτρολύτη¹⁹ (βλέπε και σχήμα 21). Καθώς το πάχος d του ηλεκτρολύτη γίνεται συγκρίσιμο με το διεπιφανειακό μήκος συσσώρευσης ιόντων 2λ ($d \leq 4\lambda$), τα διεπιφανειακά φαινόμενα γίνονται συγκρίσιμα με τα φαινόμενα του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη και παρατηρείται ο περιορισμός της ιοντικής αγωγιμότητας. Για μεγαλύτερα πάχη, το μήκος λ είναι κατά πολύ μικρότερο του πάχους d ($d \gg \lambda$). Η κατασκευή του διαγράμματος έχει τον σκοπό της κατανόησης και η αναλογία των μεγεθών λ και d δεν αναπαριστάται με αυστηρότητα.

5.1.2.6 Διηλεκτρική φασματοσκοπία στον χώρο των χρόνων και προσδιορισμός ενεργειών ενεργοποίησης

Εδώ γίνεται ο υπολογισμός των ενεργειών ενεργοποίησης της διαδικασίας πόλωσης/αποπόλωσης πυκνωτών τύπου *MEOM*, με διαφορετικό πάχος ηλεκτρολύτη ($d=58-726$ nm), όπως προκύπτουν από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων. Στο σχήμα 27 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius, $\ln(\omega_{peak})-1/T$, όπως προκύπτουν από τις κορυφές του φανταστικού μέρους της διαπερατότητας στην περίπτωση της πόλωσης του κάθε ηλεκτρολύτη υπό τάση $V=1$ V.

Αναλυτικότερα, στον πίνακα 4 φαίνεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_a για κάθε πάχος του ηλεκτρολύτη όπως προκύπτει από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius, τόσο για την περίπτωση της πόλωσης όσο και για την αντίστοιχη της αποπόλωσης. Στο σχήμα 28α έχει σχεδιαστεί ο πίνακας 4 των ενεργειών ενεργοποίησης πόλωσης/αποπόλωσης (μαζί με τα αντίστοιχα σφάλματα) συναρτήσεως του πάχους d του ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα 28β έχουν σχεδιαστεί οι τιμές των E_a (για την περίπτωση της πόλωσης) ομαδοποιώντας τα διαλείμματα από τα οποία προέκυψαν τα αντίστοιχα πάχη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*. Στο σχήμα 28γ έχουν

υπολογιστεί οι τιμές E_a των αποκρίσεων πόλωσης για την περίπτωση των μή διορθωμένων και των διορθωμένων αποκρίσεων από την παρασιτική χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου.



Σχήμα 27. Διαγράμματα Arrhenius $\ln(\omega_{peak})-1/T$, όπως προκύπτουν από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων για ηλεκτρολύτες διαφορετικού πάχους ($d=58-726$ nm). Τα διαγράμματα αντιστοιχούν στις αποκρίσεις πόλωσης των πυκνωτών υπό τάση 1 V.

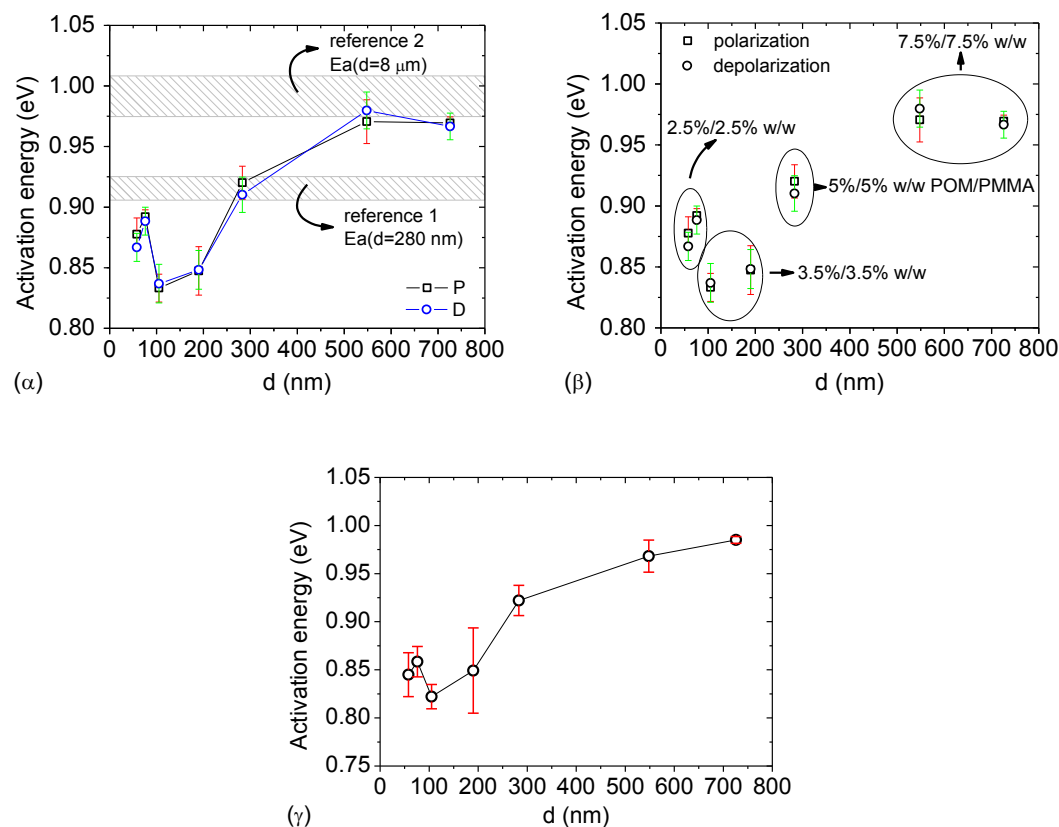
Πάχος d του ηλεκτρολύτη (nm)	Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (eV)	
	Polarization	Depolarization
58	0.88 ± 0.01	0.87 ± 0.01
76	0.89 ± 0.01	0.88 ± 0.01
105	0.83 ± 0.01	0.84 ± 0.02
190	0.84 ± 0.02	0.85 ± 0.02
283	0.92 ± 0.01	0.91 ± 0.01
548	0.97 ± 0.02	0.98 ± 0.02
726	0.97 ± 0.01	0.97 ± 0.01

Πίνακας 4. Ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε πάχος ηλεκτρολύτη όπως προκύπτει από διαγράμματα Arrhenius $\ln(\omega_{peak})-1/T$.

Με εξαίρεση τα δυο μικρότερα πάχη ηλεκτρολύτη, καθώς μειώνεται το πάχος του ηλεκτρολύτη, παρατηρείται και μια μικρή, αλλά ανιχνεύσιμη, μείωση της ενέργειας E_a . Όπως περιγράφηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, καθώς το πάχος του ηλεκτρολύτη αυξάνει τα φαινόμενα πόλωσης γίνονται εντονότερα, δηλαδή είναι εντονότερος ο διαχωρισμός μεταξύ ανιόντων $H_2[PW_{12}O_{40}]^-$ και κατιόντων H^+ . Σε μεγάλα πάχη είναι ευκολότερος ο διαχωρισμός μεταξύ ανιόντων και κατιόντων. Αντιθέτως σε μικρά πάχη, η δημιουργία του μακροσκοπικού διπόλου (διαχωρισμός ανιόντων/κατιόντων) όπως προκύπτει από το διαχωρισμό των ανιόντων και κατιόντων είναι δυσκολότερος, άμεση συνέπεια αυτού του φαινομένου, όπως περιγράφηκε και παραπάνω, είναι η μείωση της DC αγωγιμότητας για εξαιρετικά λεπτά υμένια του ηλεκτρολύτη POM/PMMA ($d < 200$ nm).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω εξαίρεση αποτελούν τα δυο λεπτότερα πάχη τα οποία, όπως φαίνεται και από το σχήμα 28β προκύπτουν από ένα κοινό διάλυμα (2.5%/2.5% w/w POM/PMMA). Η ασυνέπεια αυτή στη μείωση της E_a , για τα δυο μικρά πάχη ενδέχεται να οφείλεται σε μικρές διαφορές όσον αφορά την εφάπλωση

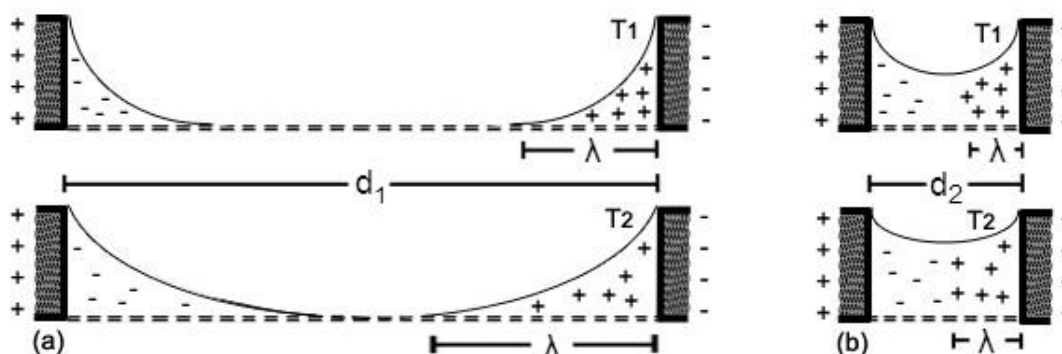
του υμενίου σε σχέση με τα μεγαλύτερα πάχη. Λόγω αυτής της μικρής ασυνέπειας, ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή της E_a για πάχη ηλεκτρολύτη $d > 100$ nm. Από το σχήμα 28γ είναι εμφανές πως η ύπαρξη ή όχι των παρασιτικών φαινομένων δεν επηρεάζει τον προσδιορισμό της E_a για τα διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη POM/PMMA. Η μη εξάρτηση της E_a από την παρασιτική χωρητικότητα του λεπτού οξειδίου μελετήθηκε επίσης και στην παράγραφο 4.6.1 για τον ηλεκτρολύτη POM/PMMA πάχους ~ 280 nm.



Σχήμα 28. Ενέργεια ενεργοποίησης E_a συναρτήσει του πάχους d του ηλεκτρολύτη POM/PMMA στην περίπτωση της πόλωσης P (υπό τάση 1 V) και αποπόλωσης D του ηλεκτρολύτη. **(α)** και **(β)** Χωρίς την διόρθωση των παρασιτικών χωρητικοτήτων και **(γ)** με την διόρθωση των παρασιτικών χωρητικοτήτων (βλέπε σχέσεις (66)-(67) του κεφαλαίου 3 και (2)-(3) του κεφαλαίου 4). Στο σχήμα (α) έχει σχεδιαστεί το εύρος της E_a για τα δυο πάχη αναφοράς ($d=280$ nm και $d=8 \mu\text{m}$). Στο σχήμα (β) φαίνονται αναλυτικά οι ‘ομάδες’ διαλειμμάτων από τις οποίες έχουν προκύψει τα διαφορετικά πάχη d .

Σχετικά με τη μικρή μείωση της E_a , μπορεί να υποθέσει κανείς ότι λόγω της μειωμένης ικανότητας πόλωσης των λεπτότερων φιλμ (ή της μείωσης της DC αγωγιμότητας σ_{DC}), αυτά να είναι λιγότερο ευαίσθητα (μικρότερες μεταβολές της κορυφής ω_{peak} με την αύξηση της θερμοκρασίας) όσον αφορά της θερμοκρασιακές αυξήσεις κατά τη διάρκεια των μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (σε $T > 300$ K). Αντίθετα λόγω της αυξημένης ικανότητας πόλωσης που παρουσιάζουν τα παχύτερα φιλμ (ή της αύξησης της DC αγωγιμότητας σ_{DC}), είναι περισσότερο

ευαίσθητα (εντονότερες μεταβολές της κορυφής ω_{peak} με την αύξηση της θερμοκρασίας), κατά την αύξηση της θερμοκρασίας των μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Αυτό εκφράζει άλλωστε και η εξίσωση Arrhenius:



Σχήμα 29. Σχηματικό της κατανομής φορτίου ενός πολωμένου ηλεκτρολύτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 < T_2$). **(α)** Στην περίπτωση ηλεκτρολύτη μεγάλου πάχους ($d_1 \gg \lambda$) και **(β)** μικρού πάχους ($d_2 \sim n \cdot \lambda$). Για λόγους διευκόλυνσης της αναπαράστασης τα μεγέθη δεν βρίσκονται στις πραγματικές τους αναλογίες.

$$\omega_{peak} \propto \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]$$

Σχηματικά, η κατάσταση που περιγράφεται παραπάνω αναπαριστάται στο διάγραμμα 29, όπου φαίνεται η κατανομή φορτίου ενός πολωμένου ηλεκτρολύτη σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 < T_2$) στην περίπτωση ηλεκτρολύτη μεγάλου πάχους d_1 και μικρού πάχους d_2 . Στον ηλεκτρολύτη μεγάλου πάχους, το μήκος της περιοχής συσσώρευσης ιόντων 2λ , είναι αρκετά μικρότερο από το πάχος του φιλμ d ($2\lambda \ll d$). Λόγω των μειωμένων διεπιφανειακών φαινομένων (σε σχέση με τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη), με την αύξηση της θερμοκρασίας το μήκος λ έχει την ικανότητα να αναπτυχθεί μέσα στο πάχος του φιλμ d , άρα το φαινόμενο είναι πιο ευαίσθητο θερμοκρασιακά. Αντίθετα, στον ηλεκτρολύτη μικρού πάχους, το μήκος της περιοχής συσσώρευσης ιόντων 2λ , είναι συγκρίσιμο σχετικά με το πάχος του φιλμ d ($d \sim n\lambda$). Λόγω των αυξημένων διεπιφανειακών φαινομένων (σε σχέση με τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη), με την αύξηση της θερμοκρασίας το μήκος λ δεν έχει την ικανότητα να αναπτυχθεί εύκολα μέσα στο πάχος του φιλμ d , άρα το φαινόμενο είναι λιγότερο ευαίσθητο στις θερμοκρασιακές αυξήσεις κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

5.1.3 Πάχος του ηλεκτρολύτη POM/PMMA - Συμπεράσματα

Στο τμήμα 5.1, μελετήθηκε η επίδραση του πάχους d του ηλεκτρολύτη POM/PMMA στα διεπιφανειακά φαινόμενα και στα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς. Η κυριότερη διαφορά που παρουσιάζουν οι ηλεκτρολύτες με πάχος στην μικροκλίμακα και στη νανοκλίμακα, είναι ότι στη δεύτερη περίπτωση τα φαινόμενα

της DC ιοντικής αγωγιμότητας καταστέλλονται από τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη μείωση της DC αγωγιμότητας για εξαιρετικά λεπτά πάχη του ηλεκτρολύτη ($d < 200$ nm).

Από το διηλεκτρικό φάσμα $\tilde{\sigma}$ είναι ορατά διάφορα μεγέθη τα οποία χαρακτηρίζουν τα διεπιφανειακά φαινόμενα και τα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη ($f_E, f_{ON}, f_{MAX}, \sigma_{DC}$). Ο ηλεκτρολύτης $POM/PMMA$ παρουσιάζει το φαινόμενο TTS (Time-Temperature-Superposition) το οποίο έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν σε μεγάλο πλήθος άμορφων υλικών. Άμεση συνέπεια του φαινομένου TTS είναι και η διατήρηση της αναλογίας ανάμεσα στα μεγέθη $f_{MAX}, f_{ON}, f_E, \sigma_{DC}$ για μετρήσεις του διηλεκτρικού φάσματος (π.χ. του $\tilde{\sigma}$) συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο TTS επιτρέπει τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε από τα μεγέθη αυτά. Η επιλογή του μεγέθους για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης έχει να κάνει καθαρά με τις δυνατότητες του εκάστοτε μετρητικού συστήματος σε συνδυασμό με την απόκριση του υλικού που μελετάται. Στην παρούσα περίπτωση η E_a βρέθηκε να είναι πρακτικά σταθερή (~ 1 eV) για ηλεκτρολύτες πάχους $d > 300$ nm). Με τη μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη βρέθηκε μια μικρή μείωση της E_a ($\sim 15\%$ για $d < 200$ nm), η οποία αποδίδεται στον ίδιο λόγο για τον οποίο παρατηρείται η μείωση της αγωγιμότητας.

Οι διάφορες εκφράσεις του διηλεκτρικού φάσματος ($\tilde{Z}, \tilde{\epsilon}, \tilde{\sigma}$ και \tilde{M}) μοντελοποιήθηκαν επαρκώς, χρησιμοποιώντας ισοδύναμα κυκλώματα με ένα συνδυασμό γραμμικών και μή γραμμικών ηλεκτρονικών στοιχείων (R, C, CPE, ρ_{KWW}). Η μοντελοποίηση αυτή έδωσε ποσοτικές πληροφορίες για τα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη και αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη παρόμοιων συστημάτων.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του πάχους του φιλμ του ηλεκτρολύτη στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή τύπου $MEOS$ και ιδιαίτερα στην μετακίνηση της ΔV_{FB} . Η μείωση του πάχους του φιλμ προκαλεί τη μείωση του παραθύρου υστέρησης της $C-V$ χαρακτηριστικής. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μια αύξηση του 'παράθυρου' της υστέρησης ΔV_{FB} ($> 50\%$) καθώς το πάχος d του ηλεκτρολύτη αυξάνει από τα 58 nm στα 726 nm. Όπως περιγράφηκε στην αντίστοιχη παράγραφο, η αύξηση αυτή της ΔV_{FB} είναι φαινομενική και σχετίζεται με το γεγονός ότι σε μια μέτρηση $C-V$ ο χρόνος ολίσθησης των ιόντων τ_{drift} είναι συγκρίσιμος με το χρόνο που διαρκεί η ίδια η μέτρηση και αυξάνει με την αύξηση του πάχους του ηλεκτρολύτη. Για τον λόγο αυτόν οι παρούσες μετρήσεις $C-V$ βρίσκονται εκτός ισορροπίας και μετρούνται φαινομενικά 'παράθυρα' της υστέρησης ΔV_{FB} . Αντίθετα σε συνθήκες ισορροπίας, η ΔV_{FB} δεν αναμένεται να εξαρτάται από το πάχος του ηλεκτρολύτη, κάτι που είναι αναμενόμενο αφού το ιοντικό φορτίο ανά μονάδα εφαρμοζόμενης τάσης είναι σταθερό.

Μετά από μια σειρά ηλεκτρικών μετρήσεων στην παράγραφο αυτή αποδείχθηκε η μείωση της ικανότητας πόλωσης του ηλεκτρολύτη καθώς μειώνεται το

πάχος του d . Το φαινόμενο αυτό ενδέχεται και πάλι να επηρεάζει αρνητικά τις επιδόσεις της μνήμης. Πιο συγκεκριμένα, στην παράγραφο αυτή αποδείχθηκε και η μείωση της αγωγιμότητας σ_{DC} του ηλεκτρολύτη καθώς μειώνεται το πάχος του (για εξαιρετικά μικρά πάχη, $d < 200$ nm). Παρόμοια μείωση παρατηρήθηκε και στη φαινομενική ευκινησία μ_{eff} , των φορέων αγωγιμότητας. Η μείωση αυτή της αγωγιμότητας ή της ευκινησίας μπορεί να επηρεάζει αρνητικά τις χαρακτηριστικές επιδόσεις της μνήμης (ειδικότερα την ταχύτητα εγγραφής και διαγραφής της μνήμης) όταν το πάχος του φιλμ γίνεται εξαιρετικά λεπτό (π.χ. για $d < 50$ nm).

5.2 Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης των μορίων POM μέσα στη μήτρα του PMMA

Ο στόχος της μελέτης αυτής είναι η κατανόηση των μηχανισμών αγωγιμότητας των πρωτονίων μέσα στον ηλεκτρολύτη του *POM/PMMA* καθώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στο φιλμ. Στο σχήμα 14 του κεφαλαίου 2 σχεδιάστηκε ένα απλοποιημένο μοντέλο των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*. Στο εν λόγω σχήμα φαίνονται οι ενεργές θέσεις μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η αναπήδηση (hopping) των πρωτονίων.

Σε ένα υμένιο πολυμερικού ηλεκτρολύτη, απουσία υγρασίας (νερού) η μετακίνηση μεγαλύτερων ιόντων όπως H_3O^+ ή $H_5O_2^+$ θεωρείται αμελητέα. Η αυξημένη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης ($E_a \sim 1$ eV), σε σχέση με άλλες περιπτώσεις ηλεκτρολυτών με μόρια *POM* (~0.15-0.40 eV, βλέπε παράγραφο 4.6.1) αποτελεί μια ένδειξη συμμετοχής στα φαινόμενα μεταφοράς, ιόντων H_3O^+ ή $H_5O_2^+$ ή και εισαγωγή επιπλέον ενεργών ομάδων σε ένα συμβάν αναπήδησης των πρωτονίων. Στην ακραία μάλιστα περίπτωση του ‘καθαρού’ νερού ο μηχανισμός Grotthuss θεωρείται ότι είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός πρωτονικής αγωγιμότητας³⁰. Γενικά η μετακίνηση πρωτονίων μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη που ακολουθεί τον μηχανισμό Grotthuss³¹⁻³², τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω πρωτονίωσης/ αποπρωτονίωσης των πυρηνόφιλων / ηλεκτρονιόφιλων θέσεων του ηλεκτρολύτη³³. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αναπήδησης (hopping) των πρωτονίων αναμένεται να μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης³.

Έτσι, τα πειράματα αλλαγής της συγκέντρωσης των όξινων μορίων μέσα στη μήτρα του πολυμερούς αποσκοπούν στη μελέτη της επίδρασης της αλλαγής της πυκνότητας των όξινων/ βασικών θέσεων στα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Στους ηλεκτρολύτες οι οποίοι αποτελούνται από πολυμερικές μήτρες διεσπαρμένα όξινα μόρια, η αγωγιμότητα σ αναμένεται να αυξηθεί αυξάνοντας την συγκέντρωση n των όξινων μορίων μέσα στο φιλμ²⁷. Η συγκέντρωση των ευκίνητων ιόντων σχετίζεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά εγγραφής της μνήμης των πρωτονίων όπως περιγράφηκε και στην τελευταία παράγραφο του κεφαλαίου 1. Για αυτό το λόγο είναι σημαντική η μελέτη της επίδρασης που έχει στα μεγέθη που χαρακτηρίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς (n , σ , μ), η μεταβολή της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα στον ηλεκτρολύτη.

5.2.1 Μεταβολή της συγκέντρωσης των μορίων POM μέσα στην πολυμερική μήτρα

Η αλλαγή της συγκέντρωσης των μορίων *POM* έγινε διατηρώντας τον ίδιο διαλύτη (PGMEA), αλλάζοντας απλά τον ποσοστιαίο κατά βάρος λόγο του *POM/PMMA* κατά τη διάρκεια παρασκευής του διαλύματος. Σε όλα τα προηγούμενα

πειράματα, ο λόγος αυτός ήταν ίσος με 1/1 (5%/5 w/w) *POM/PMMA* σε διάλυμα PGMEA. Μεταβάλλοντας έτσι το κατά βάρος ποσοστό του *POM* μέσα στο διάλυμα, είναι δυνατόν να μεταβληθεί η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στο φιλμ του ηλεκτρολύτη. Τελικά για το φιλμ του ηλεκτρολύτη, μπορούν να γίνουν κάποιοι κατά προσέγγιση υπολογισμοί όσον αφορά τη συγκέντρωση των μορίων *POM*. Τα μοριακά βάρη του μορίου *POM* και της δομικής μονάδας του πολυμερούς *PMMA* ($MB_{\delta\mu,PMMA}$) είναι αντίστοιχα:

$$MB_{\delta\mu,PMMA} = 100.12 \text{ gr / mole}$$

$$MB_{POM} = 2880.17 \text{ gr / mole}$$

Ο αριθμός των μορίων *POM*, N_{POM} είναι:

$$N_{POM} = n \cdot n_A$$

Με N_{POM} ο αριθμός των μορίων *POM*, n είναι ο αριθμός των mole του *POM* και n_A ο αριθμός του Ανογαδρο ($n_A=6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια / mole). Άρα:

$$N_{POM} = \frac{m_{POM}}{MB_{POM}} \cdot n_A = \frac{A \cdot m_{PMMA}}{MB_{POM}} \cdot n_A \Rightarrow N_{POM} = A \cdot \frac{d_{PMMA} \cdot V_{PMMA}}{MB_{POM}} \cdot n_A$$

Με m_{POM} τη μάζα των μορίων *POM*, m_{PMMA} , $d_{PMMA}=1.19 \text{ gr / cm}^3$ ³⁴, V_{PMMA} τη μάζα του πολυμερούς, την πυκνότητα του και τον όγκο του. A είναι ο λόγος των βαρών *POM / PMMA* (w/w, όπως προκύπτουν από την προετοιμασία του διαλύματος). Αν θεωρήσουμε ότι όλος ο όγκος του φιλμ οφείλεται στη μήτρα του *PMMA* (στην πραγματικότητα θεωρούμε ότι ο όγκος του *PMMA* είναι πολύ μεγαλύτερος από το συνολικό όγκο των μορίων *POM*). Τότε η συγκέντρωση των μορίων *POM*, C_{POM} θα είναι:

$$C_{POM} = \frac{N_{POM}}{V_{PMMA}} \Rightarrow C_{POM} = A \cdot \frac{d_{PMMA}}{MB_{POM}} \cdot n_A \quad (15)$$

Ο βαθμός πολυμερισμού είναι: $x = MB_{PMMA}/MB_{\delta\mu,PMMA}$, όπου $MB_{PMMA} = 350 \times 10^3 \text{ g/mol}$ και $MB_{\delta\mu,PMMA} = 100.12 \text{ g/mol}$, άρα $x \sim 3496$. Τότε ισχύει η αναλογία:

$$\frac{1 \text{ mole } PMMA}{n \text{ mole}} = \frac{\frac{n_A}{x} \text{ δομικές μονάδες } PMMA}{N_{MMA}}$$

Με N_{MMA} τον αριθμό των δομικών μονάδων του *PMMA* που περιέχονται σε n mole του πολυμερούς *PMMA*. Άρα:

$$N_{MMA} = n \cdot \frac{n_A}{3496} \Rightarrow N_{MMA} = \frac{m_{PMMA}}{MB_{\delta\mu,PMMA}} \cdot \frac{n_A}{x} = \frac{d_{PMMA} \cdot V_{PMMA}}{MB_{\delta\mu,PMMA}} \cdot \frac{n_A}{x}$$

Η συγκέντρωση C_{MMA} των μονομερών μέσα στο φιλμ θα είναι τελικά:

$$C_{MMA} = \frac{N_{MMA}}{V_{PMMA}} = \frac{d_{PMMA}}{MB_{\delta\mu,PMMA}} \cdot \frac{n_A}{x} \quad (16)$$

Από τις σχέσεις (15) και (16) προκύπτει τελικά ότι ο λόγος της συγκέντρωσης των μορίων POM προς τη συγκέντρωση των δομικών μονάδων του $PMMA$ (άρα και ο λόγος των μορίων POM προς τον αριθμό των δομικών μονάδων MMA):

$$\frac{C_{POM}}{C_{MMA}} = \frac{N_{POM}}{N_{MMA}} = \frac{A \cdot \frac{d_{PMMA}}{MB_{POM}} \cdot n_A}{\frac{d_{PMMA}}{MB_{\delta\mu,PMMA}} \cdot \frac{n_A}{x}} = \frac{A \cdot x \cdot MB_{\delta\mu,PMMA}}{MB_{POM}} \quad (17)$$

Από την (15) βρέθηκε η συγκέντρωση των μορίων POM μέσα στο φιλμ. Για να προκύψει η παραπάνω σχέση έγινε μια απλή παραδοχή. Ο όγκος που βρίσκονται τα μόρια POM είναι κατά προσέγγιση ίσος με τον όγκο V_{PMMA} του πολυμερούς. Δηλαδή ο όγκος των μορίων POM θεωρήθηκε αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του πολυμερούς. Αν όμως ο όγκος του πολυμερούς είναι συγκρίσιμος με τον όγκο των μορίων POM (για σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις μορίων POM μέσα στο φιλμ), τότε ο συνολικός όγκος που περιέχονται τα μόρια POM θα είναι μεγαλύτερος από τον V_{PMMA} και έτσι στην πραγματικότητα η συγκέντρωση C_{POM} θα είναι μικρότερη. Για τον λόγο αυτόν ορίζεται ένας αδιάστατος συντελεστής C_1 :

$$C_1 = \frac{V_{PMMA}}{V_{PMMA} + V_{POM}}$$

έτσι ώστε:

$$C_1 \rightarrow 1 \text{ όταν } V_{PMMA} \gg V_{POM}$$

$$C_1 < 1 \text{ όταν ο όγκος } V_{POM} \text{ είναι συγκρίσιμος με τον όγκο } V_{PMMA}$$

Άρα λαμβάνοντας υπόψη και τον όγκο των μορίων POM μέσα στο φιλμ η συγκέντρωσή τους C_{POM} εκφράζεται ως:

$$C_{POM} = A \cdot C_1 \cdot \frac{d_{PMMA}}{MB_{POM}} \cdot n_A = A \cdot \frac{V_{PMMA}}{V_{PMMA} + V_{POM}} \cdot \frac{d_{PMMA}}{MB_{POM}} \cdot n_A$$

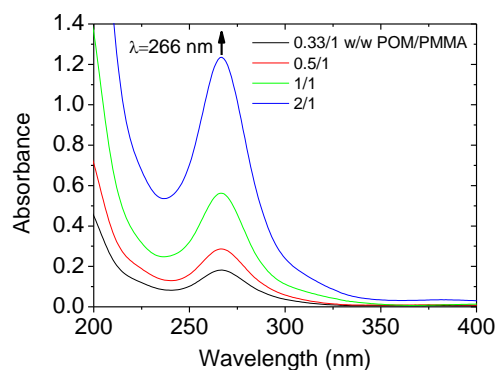
Από τη σχέση (17) μπορεί να κατασκευαστεί ο πίνακας 5 με τις κατά βάρος αναλογίες $POM/PMMA$ που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη αυτή, τους υπολογισμούς της συγκέντρωσης C_{POM} των μορίων POM μέσα στο φιλμ, καθώς επίσης και του λόγου των δομικών μονάδων του $PMMA$ προς το λόγο των μορίων POM .

Από τον πίνακα 5 φαίνεται, όπως είναι φυσικό, ότι καθώς αυξάνει η αναλογία βαρών $POM/PMMA$ στο διάλυμα αυξάνει και η συγκέντρωση των μορίων POM μέσα

στο φιλμ. Η αύξηση αυτή θα επιβεβαιωθεί αργότερα και με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Επίσης με την αύξηση του λόγου των βαρών *POM/PMMA* έχουμε μείωση του λόγου των δομικών μονάδων του *PMMA* προς τον αριθμό των μορίων *POM*. Ουσιαστικά η μεταβολή αυτή αποσκοπεί στην αύξηση των όξινων θέσεων μέσα στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη. Βέβαια θα πρέπει να τονιστεί ότι οι υπολογισμοί αυτοί αποτελούν μια προσέγγιση, η οποία όμως μας βοηθάει να προσεγγίσουμε την πραγματικότητα.

POM/PMMA (w/w)	C_{POM} (#/cm³)	N_{MMA}/N_{POM}
0.33/1 (1.5%/5%)	$8.29 \cdot 10^{19}$	20043
0.5/1 (2.5%/5%)	$1.24 \cdot 10^{20}$	13281
1/1 (5%/5%)	$2.49 \cdot 10^{20}$	6524
2/1 (10%/5%)	$4.98 \cdot 10^{20}$	3262

Πίνακας 5. Υπολογισμός της συγκέντρωσης των μορίων *POM* C_{POM} μέσα στο φιλμ (από την εξίσωση (15)), του λόγου του αριθμού των δομικών μονάδων του *PMMA* προς τον αριθμό των μορίων του *POM* N_{MMA}/N_{POM} συναρτήσει του λόγου των βαρών *POM/PMMA* (από την εξίσωση (17)).



Σχήμα 30. Φάσματα υπεριώδους – ορατού (*UV-Vis*) υμενίων *POM/PMMA* για διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM* ως προς *PMMA* στο διάλυμα (0.33/1-2/1 w/w *POM/PMMA*).

POM/PMMA (w/w)	Πάχος φιλμ (nm)	C_{POM} (#/cm³) (UV)
0.33/1 (1.5%/5%)	225	$1.01 \cdot 10^{20}$
0.5/1 (2.5%/5%)	236	$1.59 \cdot 10^{20}$
1/1 (5%/5%)	261	$2.94 \cdot 10^{20}$
2/1 (10%/5%)	321	$4.69 \cdot 10^{20}$

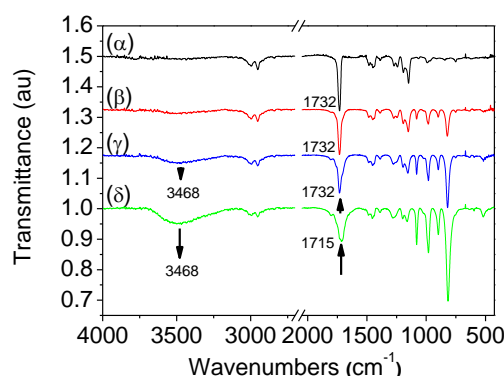
Πίνακας 6. Διαφορετικές συγκεντρώσεις των μορίων *POM* ως προς το *PMMA* στο διάλυμα και πάχη των υμενίων *POM/PMMA* που προέκυψαν. Το πάχος των υμενίων σε διοξείδιο του πυριτίου έχει υπολογιστεί για κάθε ηλεκτρολύτη μέσω προφίλομετρίας. Η συγκέντρωση C_{POM} σε φιλμ έχει προσδιοριστεί μέσω μετρήσεων φασματοσκοπίας υπεριώδους – ορατού (*UV-Vis*).

Για την εκτενή μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα στα υμένια του ηλεκτρολύτη, κατασκευάστηκαν εκ νέου πυκνωτές με τέσσερις

διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM* στο διάλυμα. Η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στο φιλμ προσδιορίστηκε πειραματικά από φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (*UV-Vis*) του σχήματος 30 και εφαρμόζοντας τον νόμο Bear-Lambert (σχέση (65) του κεφαλαίου 3). Το πάχος των πολυμερικών υμενίων προσδιορίστηκε με μετρήσεις προφίλομετρίας σε υποστρώματα πυριτίου με θερμικά ανεπτυγμένο σε αυτά οξείδιο του πυριτίου. Τα χαρακτηριστικά των υμενίων παρουσιάζονται στον πίνακα 6. Τόσο οι θεωρητικοί υπολογισμοί της συγκέντρωσης C_{POM} (πίνακας 5), όσο και ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων μέσω μετρήσεων φασματοσκοπίας *UV-Vis* (πίνακας 6) καταλήγουν σε παρόμοια αποτελέσματα.

5.2.2 Αντιδράσεις των μορίων *POM* με την πολυμερική μήτρα *PMMA* - φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός *FTIR*

Η μελέτη των πιθανών αντιδράσεων μεταξύ της μήτρας του *PMMA* και των μορίων $H_3PW_{12}O_{40}$ έγινε με φασματοσκοπία υπεράυθρου *FTIR*¹⁶. Ποιο συγκεκριμένα η μελέτη αυτή έγινε συναρτήσει της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα στο υμένιο του πολυμερούς. Η μελέτη αυτή έγινε διότι οι πιθανές χημικές αντιδράσεις μεταξύ *POM* και *PMMA* μπορεί να μεταβάλουν ορισμένες χαρακτηριστικές ομάδες του πολυμερούς (όπως για παράδειγμα τις βασικές ομάδες του πολυμερούς) και αυτό ενδέχεται να έχει άμεσες συνέπειες στα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας μέσα στο υμένιο.



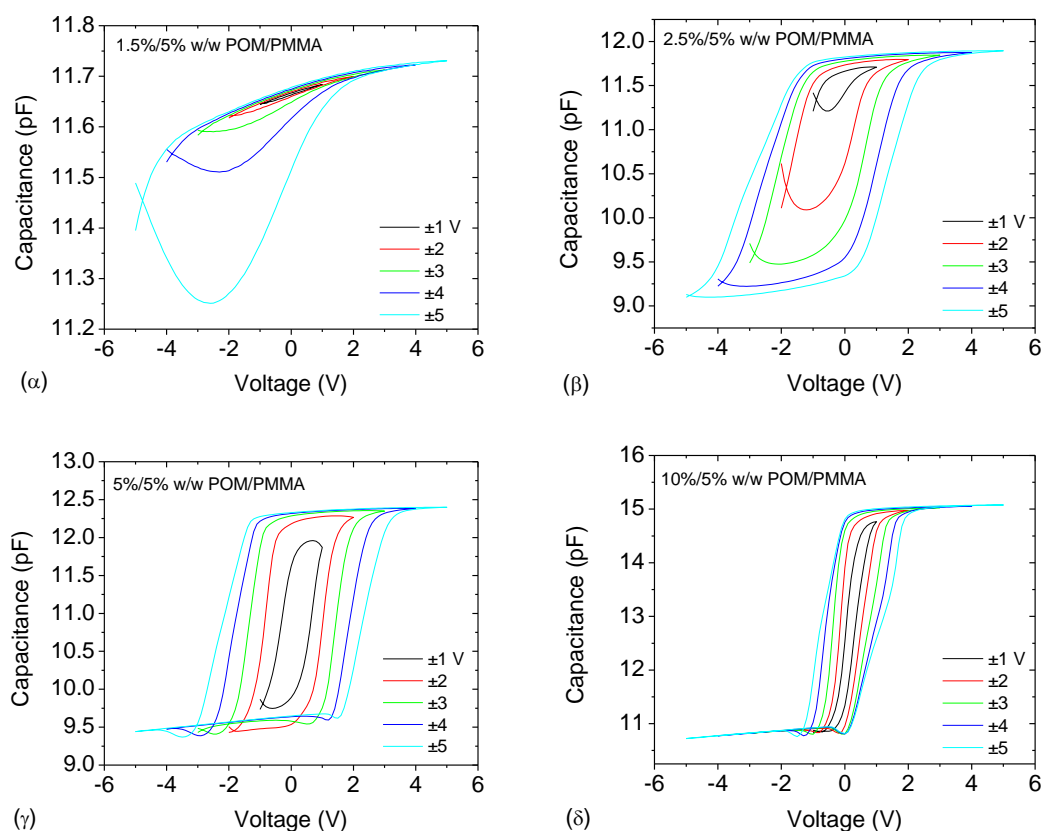
Σχήμα 31. Φάσματα *FTIR* υμενίων που προέκυψαν από διαφορετικές συγκεντρώσεις *POM* μέσα σε διαλύματα *PMMA*. **(α)** *PMMA*, **(β)** *POM/PMMA* 0.5/1 w/w, **(γ)** *POM/PMMA* 1/1 w/w και **(δ)** *POM/PMMA* 2/1 w/w.

Για το λόγο αυτό, μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM* μέσα σε διάλυμα *PGMEA* και κατ' επέκταση στην πολυμερική μήτρα. Μια χαμηλή συγκέντρωση με αναλογία *POM/PMMA* 0.5/1 w/w, μια μεσαία συγκέντρωση με αναλογία *POM/PMMA* 1/1 w/w και μια υψηλή συγκέντρωση με αναλογία *POM/PMMA* 2/1 w/w. Όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 31, για τη χαμηλή συγκέντρωση *POM* (0.5/1 w/w) μέσα στο υμένιο, οι κορυφές του φάσματος *FTIR* δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές σε σχέση με το φάσμα του *PMMA*, κάτι που φανερώνει ότι στην περίπτωση αυτή δεν έχει ξεκινήσει η αντίδραση της όξινης

υδρόλυσης του *PMMA*. Η ίδια αντίδραση υδρόλυσης επιβεβαιώθηκε και κατά τη μελέτη επίδρασης της θερμικής ανόπτισης του ηλεκτρολύτη, η οποία και περιγράφηκε αναλυτικά στην αρχή του κεφαλαίου 4. Στην περίπτωση της μεσαίας συγκέντρωσης *POM* (1/1 w/w) η ένταση της κορυφής του O-H (δόνηση έκτασης, 3468 cm^{-1}) αυξάνει ελαφρά, ενώ η ένταση της κορυφής του C=O (δόνηση έκτασης, 1732 cm^{-1}) μειώνεται ελαφρά, φανερώνοντας ότι η αντίδραση της όξινης υδρόλυσης έχει ξεκινήσει, με ένα μικρό μόνο ποσοστό του *PMMA* να έχει υποστεί υδρόλυση. Τέλος στη περίπτωση του φιλμ με τη μεγάλη συγκέντρωση μορίων *POM* (2/1/w/w) μέσα στο διάλυμα, η αντίδραση της υδρόλυσης έχει προχωρήσει πάρα πολύ, αφού η κορυφή του καρβονυλίου έχει μειωθεί σε ένταση και έχει μετατοπισθεί στα 1715 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική του οξέος. Ακόμη, η ένταση της κορυφής του O-H παρουσιάζει σημαντική αύξηση, που είναι επίσης ένδειξη του σχηματισμού πολυ(μεθακρυλικού) οξέος.

5.2.3 Χαρακτηριστικές Χωρητικότητας - Τάσης C-V

Οι χαρακτηριστικές C-V των πυκνωτών *MEOS* με διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM* μέσα στην πολυμερική μήτρα φαίνονται στο σχήμα 32.



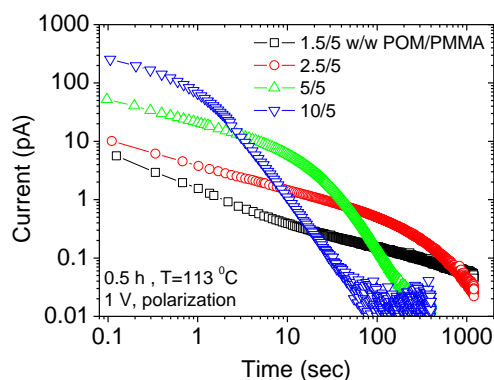
Σχήμα 32. C-V χαρακτηριστικές για κυκλική, κλιμακούμενη σάρωση των τάσεων σε πυκνωτές *MEOS* για (α) 1.5%/5% w/w *POM/PMMA*, (β) 2.5%/5% w/w *POM/PMMA*, (γ) 5%/5% *POM/PMMA* και (δ) 10%/5% w/w *POM/PMMA*.

Όλοι οι πυκνωτές παρουσιάζουν υστέρηση στην $C-V$, κάτι που φανερώνει πως σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται κίνηση ιόντων. Οι χαρακτηριστικές των πυκνωτών με τις μικρές συγκεντρώσεις (0.3/1 και 0.5/1 w/w $POM/PMMA$) δεν παρουσιάζουν την τυπική συμπεριφορά $C-V$. Για παράδειγμα η μετάβαση από την κατάσταση της αναστροφής (inversion) στην κατάσταση της συσσώρευσης γίνεται με αργό ρυθμό.

Στην περίπτωση των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων, η μετάβαση αυτή γίνεται γρηγορότερα. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τα ίδια τα φαινόμενα μεταφοράς μέσα στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη. Όπως θα υπολογιστεί και παρακάτω, στην περίπτωση των χαμηλών συγκεντρώσεων, η ιοντική αγωγιμότητα είναι μικρότερη και τα φαινόμενα μεταφοράς λιγότερο έντονα. Αυτό έχει σαν συνέπεια στις μικρές συγκεντρώσεις, καθώς σαρώνεται η τάση τα ιόντα να μην έχουν το χρόνο να ανταποκρίνονται πλήρως στις αλλαγές της τάσης και έτσι να ανιχνεύεται μια μεταβατική $C-V$, η οποία δεν έχει τα τυπικά χαρακτηριστικά της $C-V$. Στην περίπτωση όμως των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων, οι χαρακτηριστικές $C-V$ έχουν κατά προσέγγιση την τυπική μορφή.

5.2.4 Διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων

Στο σχήμα 33 φαίνονται τα μεταβατικά ρεύματα πόλωσης (υπό τάση $V=1$ V), πυκνωτών τύπου $MEOM$ με διαφορετικές συγκεντρώσεις POM , μετά από θερμική ανόπτηση των πυκνωτών για 0.5 h στους 113 °C. Στο σχήμα 34α, β έχει υπολογιστεί το πραγματικό χ' και το φανταστικό χ'' μέρος της διαπερατότητας όπως προκύπτει από το μετασχηματισμό Fourier των μεταβατικών ρευμάτων του σχήματος 33. Ενώ στο σχήμα 34γ φαίνεται η αγωγιμότητα $\sigma(t)$ κάθε ηλεκτρολύτη.



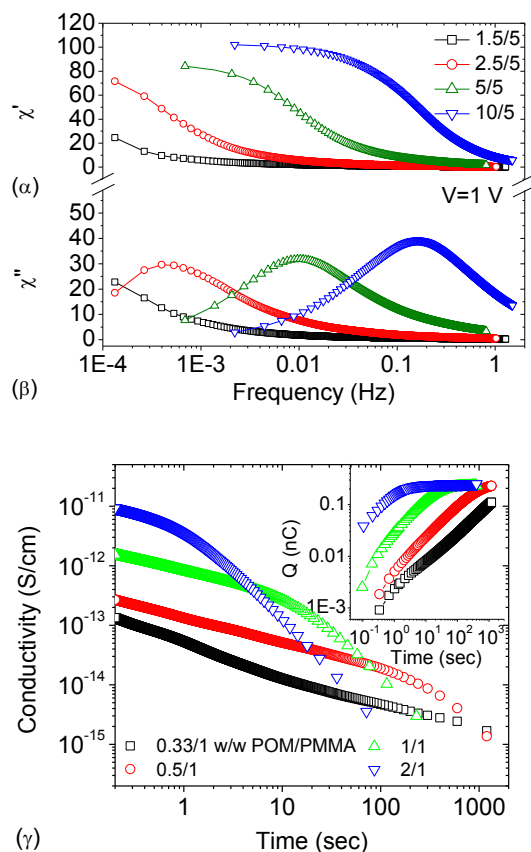
Σχήμα 33. $I(t)$ χαρακτηριστική πόλωσης του πυκνωτή $MEOM$ με διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων POM μέσα στην πολυμερική μήτρα κατά την πόλωσή του υπό τάση $V=1$ V.

Ο ηλεκτρολύτης μικρής αναλογίας βαρών $POM/PMMA$ δεν παρουσιάζει κορυφή στο φανταστικό μέρος, ούτε κάποιο πλατό στο πραγματικό μέρος της διαπερατότητας. Καθώς όμως αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων POM , το

φανταστικό μέρος αποκτά κορυφή, ενώ το πραγματικό μέρος αποκτά πλατό. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται άμεσα και με τις χαρακτηριστικές $I(t)$. Έτσι στην περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης των μορίων *POM*, στις χαρακτηριστικές $I(t)$ (σχήμα 33) δεν είναι εντελώς εμφανείς οι δυο γραμμικές περιοχές σε λογαριθμική κλίμακα. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, οι δυο γραμμικές περιοχές εμφανίζονται καθαρά (για αναλογίες βαρών $\geq 2.5\%/5\%$ w/w *POM/PMMA*). Παρόμοια συμπεριφορά διάκρισης μεταξύ διπολικών και μη διπολικών φαινομένων έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν³⁵⁻³⁶. Έτσι, η ύπαρξη ενός λογαριθμικού νόμου στην απόκριση του ρεύματος για την περίπτωση της μικρής συγκέντρωσης *POM*, υπονοεί ένα σύστημα ιοντικής μεταφοράς το οποίο έχει το χαρακτήρα ‘ελεύθερης’ αγωγιμότητας λόγω μη εμφάνισης των διεπιφανειακών φαινομένων. Με άλλα λόγια στην περίπτωση της μικρής συγκέντρωσης, δεν παρατηρούνται (τουλάχιστον στην μετρούμενη περιοχή συχνοτήτων) διεπιφανειακά φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροδίου. Άμεση συνέπεια ύπαρξης ενός μόνο λογαριθμικού νόμου στην απόκριση του ρεύματος είναι και η απουσία κορυφής του φανταστικού μέρους χ'' . Αντίθετα αυξάνοντας τη συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στην πολυμερική μήτρα, το σύστημα αποκτά διπολική συμπεριφορά με την εμφάνιση δυο λογαριθμικών νόμων στην απόκριση πόλωσης και την ύπαρξη κορυφής στο φανταστικό μέρος της διαπερατότητας. Η αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων *POM*, έχει ως αποτέλεσμα να καθίστανται πλέον εμφανή τα διεπιφανειακά φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροδίου.

Μια σημαντική συμπεριφορά είναι αυτή της μετακίνησης της συχνότητας κορυφής του φανταστικού μέρους της διαπερατότητας (ή της συχνότητας κατά την οποία ολοκληρώνονται τα φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων), σε υψηλότερες συχνότητες, με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων *POM*. Το γεγονός αυτό φανερώνει πως το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων γίνεται ταχύτερο καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων *POM*. Έτσι για παράδειγμα για αναλογία βαρών 0.5/1 *POM/PMMA* (2.5%/5% w/w), η κορυφή αντιστοιχεί σε συχνότητα <1 mHz. Τετραπλασιάζοντας την αναλογία βαρών στο 2/1 *POM/PMMA* (10%/5% w/w *POM/PMMA*), η συχνότητα του μεγίστου αυξάνεται κατά δυο τουλάχιστον τάξεις μεγέθους και μετακινείται σε συχνότητες >0.1 Hz. Η αύξηση αυτή ενδέχεται να έχει σημαντική επιρροή στους χρόνους εγγραφής της μνήμης, αφού τα φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροδίου (δηλαδή ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για την συσσώρευση των ιόντων προς τα ηλεκτρόδια) γίνονται 100 περίπου φορές γρηγορότερα. Η αγωγιμότητα $\sigma(t)$ στους αρχικούς χρόνους αποπόλωσης αυξάνει περισσότερο από δυο τάξεις μεγέθους πηγαίνοντας από τη μικρή αναλογία στη μεγάλη αναλογία μορίων *POM/PMMA* όπως φαίνεται και στα σχήματα 34γ. Όπως θα περιγραφεί και παρακάτω, παρόμοια συμπεριφορά έχει και η *DC* αγωγιμότητα σ_{DC} . Ένα δευτερεύον στοιχείο που προκύπτει από τις απόλυτες τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας των σχημάτων 34α και β είναι η μικρή αύξηση της απόλυτης μέγιστης τιμής των χ' και χ'' , καθώς αυξάνει η αναλογία των μορίων *POM* μέσα στην πολυμερική μήτρα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κυρίως στη μικρή αύξηση του πάχους του ηλεκτρολύτη με

την αύξηση της συγκέντρωσης (225 – 320 nm, βλέπε και πίνακα 6) και έχει περιγραφεί και στην αντίστοιχη παράγραφο μελέτης του πάχους του ηλεκτρολύτη (βλέπε 5.1.2.3).



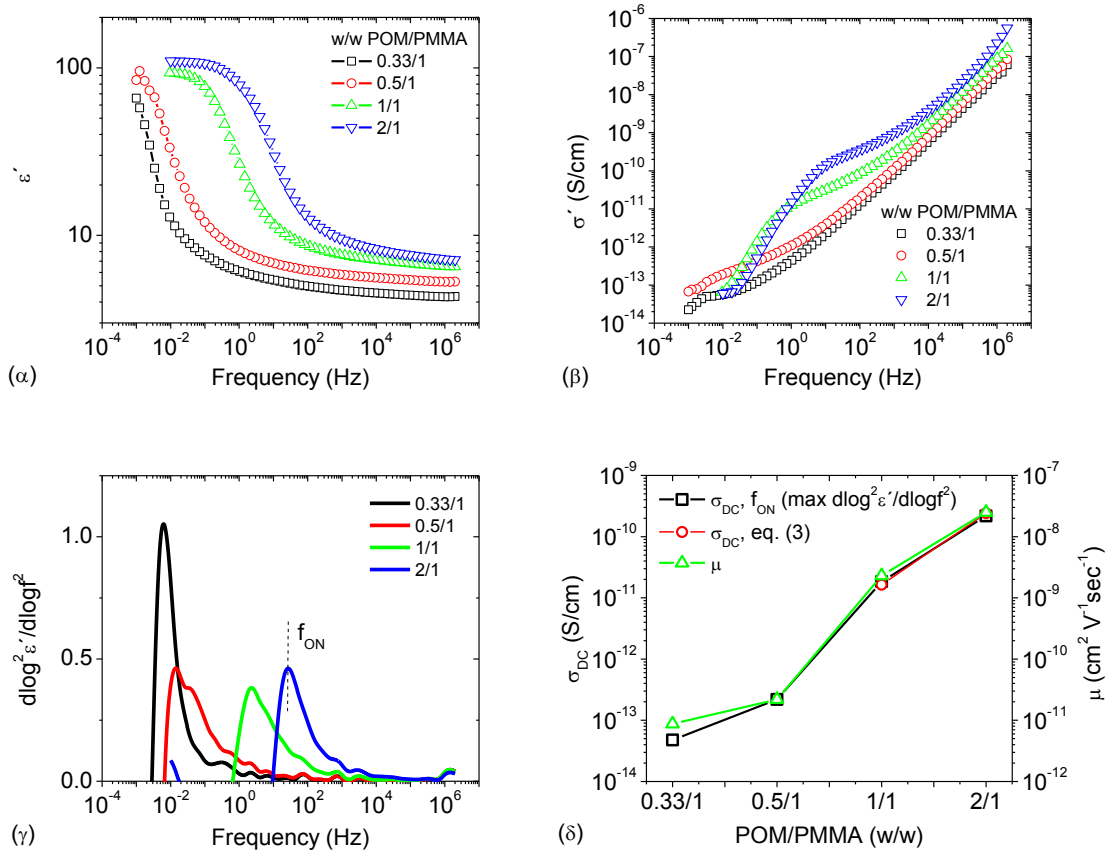
Σχήμα 34. (α) Πραγματικό $\chi'(f)$, (β) φανταστικό $\chi''(f)$ μέρος της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας. (γ) Αγωγιμότητα $\sigma(t)$ ηλεκτρολύτη για διαφορετικές αναλογίες βαρών *POM/PMMA* κατά την πλήρη πόλωση του ηλεκτρολύτη υπό τάση $V=1$ V.

Στο σχήμα 34γ έχει επίσης υπολογιστεί και το ευκίνητο φορτίο για την πόλωση κάθε ηλεκτρολύτη όπως προκύπτει από το ολοκλήρωμα των μεταβατικών ρευμάτων. Από το ευκίνητο φορτίο φαίνεται πως καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων *POM*, μειώνεται και το ευκίνητο ιοντικό φορτίο για κάποιο δεδομένο χρόνο t . Στην περίπτωση των τριών μεγαλύτερων συγκεντρώσεων καθώς ολοκληρώνεται η πόλωση του ηλεκτρολύτη (για $t \rightarrow \infty$, στην παρούσα τουλάχιστον κλίμακα μέτρησης των χρόνων και του ρεύματος), το φορτίο αποκτά μια σταθερή τιμή ($Q \sim 0.2$ nC). Το φορτίο αυτό μειώνεται στην περίπτωση της μικρής συγκέντρωσης μορίων *POM* ($Q \sim 0.1$ nC). Η μείωση αυτή βέβαια ενδέχεται να οφείλεται και σε περιορισμούς του μετρητικού συστήματος.

5.2.5 Διηλεκτρική φασματοσκόπια στο χώρο των συχνοτήτων

Εδώ μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης των μορίων *POM*, στα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη, μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής

φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων (10^{-2} Hz-1 Mhz, $V_{osc}=50$ mV) σε πυκνωτές τύπου *MEOM*. Στο σχήμα 35α έχει μετρηθεί το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\epsilon'(f)$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM*. Στο σχήμα 35β παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας $\sigma'(f)$ και στο 35δ φαίνεται η *DC* ιοντική αγωγιμότητα, όπως προσδιορίζεται από την συχνότητα f_{ON} στο μέγιστο της ποσότητας $d\log^2\epsilon'/d\log f^2$ (σχήμα 35γ).

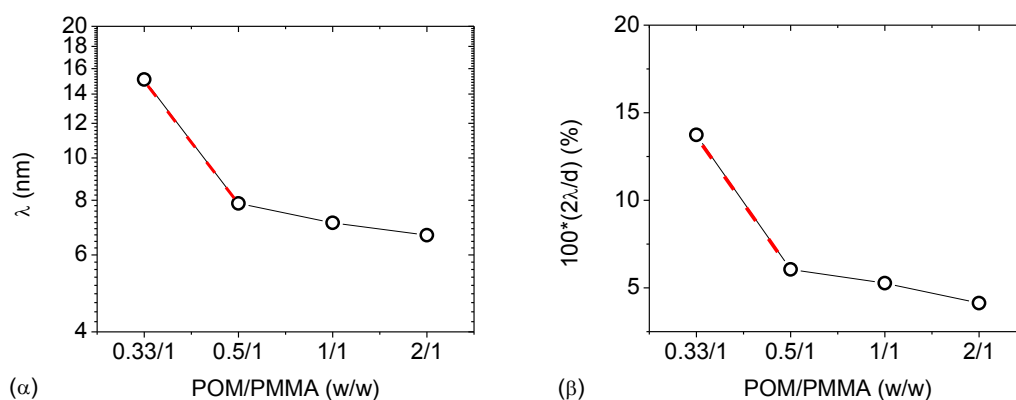


Σχήμα 35. (α) Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας $\epsilon'(f)$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM* μέσα στην πολυμερική μήτρα, όπως προκύπτει από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων. (β) Πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας $\sigma'(f)$. (γ) Ποσότητα $d\log^2\epsilon'/d\log f^2$ και (δ) *DC* αγωγιμότητα σ_{DC} όπως προκύπτει από την συχνότητα f_{ON} και την εξίσωση (3). Στο ίδιο σχήμα έχει υπολογιστεί και η ευκινησία των φορέων αγωγιμότητας μέσω της σχέσης (4).

Από το σχήμα 35α φαίνεται πως καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του *PMMA*, παρατηρείται η ταχύτερη πόλωση του ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα 35β φαίνεται καθαρά η βασική διαφορά μεταξύ των μικρών (0.33/1-0.5/1) και των υψηλών συγκεντρώσεων (1/1-2/1). Η βασική διαφορά σχετίζεται με την απουσία των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου στην περίπτωση των χαμηλών συγκεντρώσεων. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, ο ηλεκτρολύτης χαμηλής συγκέντρωσης (ή και σε ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις) συμπεριφέρεται σαν ένα σύστημα κατά το οποίο απουσιάζουν τα

διεπιφανειακά φαινόμενα (ή αλλιώς των φαινομένων πόλωσης των ηλεκτροδίων). Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των μορίων *POM*, τα διεπιφανειακά φαινόμενα γίνονται εμφανή.

Στο σχήμα 35δ έχει υπολογιστεί η σ_{DC} από τη συχνότητα f_{ON} (μέγιστο της ποσότητας $d \log^2 \varepsilon' / d \log f^2$) και την εξίσωση (3). Από την (3) προέκυψαν οι τιμές της σ_{DC} για την περίπτωση δυο υψηλών συγκεντρώσεων (1/1-2/1 w/w *POM/PMMA*) διότι μόνο σε αυτές τις περιπτώσεις είναι διαθέσιμες οι τιμές του χρόνου t_{EP} . Στο ίδιο σχήμα έχει υπολογιστεί η ευκίνησια μ των φορέων αγωγιμότητας από την εξίσωση (4), θεωρώντας σαν συγκέντρωση n_0 , αυτή που προκύπτει από το ολοκλήρωμα Q των αποκρίσεων $I(t)$ (με $n_0 = Q/eAd$). Από το σχήμα 35δ, φαίνεται ότι καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων *POM*, παρατηρείται μια αύξηση της σ_{DC} και της μ κατά τρεις τουλάχιστον τάξεις μεγέθους. Τέτοιου είδους αύξηση έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε ιονομερή Li^{+37} σε ηλεκτρολύτες πολυμερούς/άλατος²⁷ και σε διαλύματα ηλεκτρολυτών³⁸. Όπως θα περιγραφεί και παρακάτω, με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_a , δηλαδή μειώνεται επίσης και ο ενεργειακός φραγμός του συμβάντος υπερπήδησης (hopping) ενός πρωτονίου. Η μείωση αυτή της E_a είναι η αιτία της μείωσης των σ_{DC} και μ . Από το σχήμα 35γ, φαίνεται πως η συχνότητα f_{ON} (στο μέγιστο του $d \log^2 \varepsilon' / d \log f$) αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων *POM*. Δηλαδή παρατηρείται η αύξηση της απόκρισης των ιόντων στην περιοχή των συχνοτήτων που αντιστοιχούν στην *DC* αγωγιμότητα.



Σχήμα 36. (α) Μήκος περιοχής συσσώρευσης ιόντων λ , συναρτήσεως του πάχους d του ηλεκτρολύτη και (β) επί τις εκατό ποσοστό του πάχους του ηλεκτρολύτη ($100*(2\lambda/d)$) στο οποίο συμβαίνει η συσσώρευση ιόντων (μήκους 2λ συνολικά για τις δυο διεπιφάνειες) κατά την πόλωση του ηλεκτρολύτη, για διαφορετικές αναλογίες *POM/PMMA* μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του πολυμερούς.

Στο σχήμα 36α σχεδιάζεται το μήκος συσσώρευσης ιόντων λ , συναρτήσεως του πάχους d του ηλεκτρολύτη, όπως έχει υπολογιστεί από τη σχέση (13γ), χρησιμοποιώντας τις τιμές του ευκίνητου φορτίου Q_s του σχήματος 34γ. Στο ίδιο σχήμα υπολογίζεται τη γραφική το επί τις εκατό ποσοστό του πάχους του ηλεκτρολύτη ($100*(2\lambda/d)$) στο οποίο συμβαίνει η συσσώρευση ιόντων. Το μήκος λ

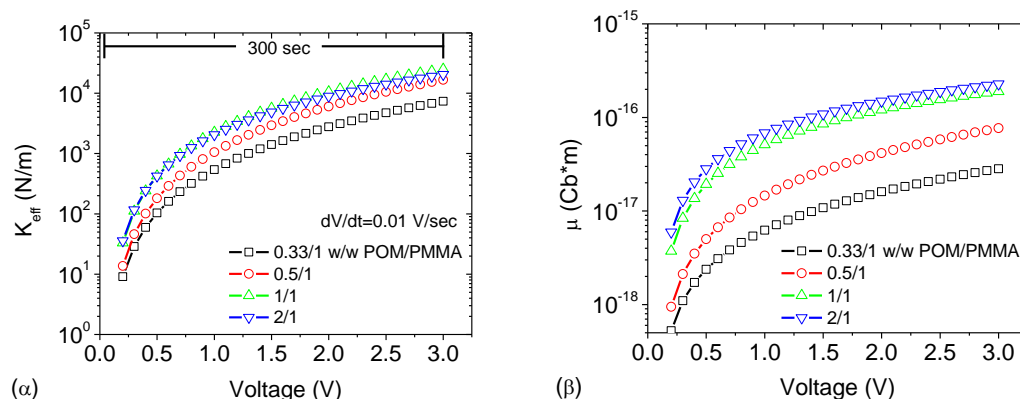
έχει τιμή ίση με ~ 7 nm στη περίπτωση της μεγάλης συγκέντρωσης, ενώ αυξάνεται καθώς μειώνεται η συγκέντρωση (με $\lambda \sim 16$ nm για 0.33/1 w/w *POM/PMMA* και σημειώνεται με τις επιφυλάξεις που τονίστηκαν παραπάνω σχετικά με το όριο στον υπολογισμό του Q_s). Η αύξηση του λ στη περίπτωση με τη μείωση της συγκέντρωσης είναι λογική διότι όπως αποδεικνύεται από το κλασικό μοντέλο της διεπιφανειακής χωρητικότητας των Gouy-Chapman, το χαρακτηριστικό μήκος του στρώματος διάχυσης λ (βλέπε σχέση (12δ)) των ιόντων προβλέπει την αύξηση του πάχους του στρώματος λ με τη μείωση της συγκέντρωσης των ευκίνητων ιόντων n_0 . Καθώς δηλαδή μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων *POM*, το πάχος του EDL στο οποίο παρατηρείται η πτώση τάσης στον ηλεκτρολύτη είναι παχύτερο λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης ιόντων.

Στο σχήμα 36β, έχει υπολογιστεί το επί τις εκατό ποσοστό του πάχους του ηλεκτρολύτη ($100 \cdot (2\lambda/d)$) στο οποίο συμβαίνει η συσσώρευση ιόντων. Καθώς μειώνεται η αναλογία βάρους *POM/PMMA*, το ποσοστό του πάχους d του ηλεκτρολύτη το οποίο συμβαίνει η συσσώρευση ιόντων αυξάνει.

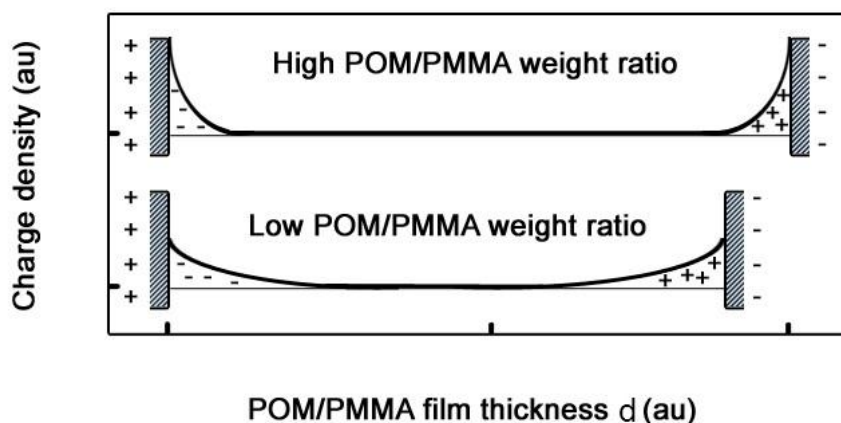
5.2.6 Φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* για διαφορετικές αναλογίες βάρους *POM/PMMA*

Συνδυάζοντας τα συμπεράσματα των παραπάνω παραγράφων όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης των μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του *PMMA*, καθώς επίσης και την ανάλυση των μετρήσεων Ρεύματος-Τάσης, εδώ κατασκευάζεται ένα ποιοτικό μοντέλο που απεικονίζει την κατάσταση πόλωσης του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* συναρτήσει της συγκέντρωσης των μορίων *POM*. Εφαρμόζοντας μια γραμμικά αυξανόμενη τάση ($dV/dt=0.01$ V/sec), ανιχνεύοντας τις χαρακτηριστικές $I-V$ και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (60)-(64) του κεφαλαίου 3, υπολογίζεται η διπολική ροπή $\mu(V)$ που αναπτύσσεται στους ηλεκτρολύτες διαφορετικής συγκέντρωσης μορίων *POM*, καθώς επίσης και η ενεργός σταθερά του ελατηρίου $k_{eff}(V)$ (σχήμα 37).

Για υψηλότερες αναλογίες βάρους ($\geq 1/1$), η σταθερά K_{eff} είναι πρακτικά σταθερή. Η πρακτικά σταθερή επιφανειακή πυκνότητα ιόντων ($\sim 1.80 \cdot 10^{12}$ protons/cm² για $t_{polarization} > 30$ sec, βλέπε και σχήμα 34γ) για αναλογίες βάρους $\geq 1/1$, σε συνδυασμό με την παρόμοια τιμή του πάχους συσσώρευσης ιόντων λ μέσα στον ηλεκτρολύτη (σχήμα 36) οδηγούν στον υπολογισμό της ίδιας πρακτικά σταθεράς K_{eff} . Για αναλογίες $\geq 1/1$, εφόσον τα στρώματα EDL έχουν αρχίσει να σχηματίζονται, το εσωτερικό πεδίο αντιτίθεται στη δημιουργία του μακροσκοπικού διπόλου (βλέπε και παράγραφο 3.1.5 για το αντίστοιχο μοντέλο) με την ίδια ένταση και για το λόγο αυτό, υπολογίζεται παρόμοια σταθερά K_{eff} . Για τους ίδιους λόγους, η μακροσκοπική ροπή είναι παρόμοια για τις εν λόγω αναλογίες.



Σχήμα 37. (α) Ενεργός σταθερά του ελατηρίου $k_{eff}(V)$ και (β) διπολική ροπή $\mu(V)$ και που αναπτύσσεται στους ηλεκτρολύτες διαφορετικής συγκέντρωσης μορίων *POM* μέσα στην πολυμερική μήτρα (0.33/1 – 2/1 w/w *POM/PMMA*). Οι χαρακτηριστικές αυτές υπολογίστηκαν μετά από εφαρμογή γραμμικά αυξανόμενης τάσης ($dV/dt=0.01$ V/sec), μέτρηση της $I-V$ και χρήση των σχέσεων (60)-(64) του κεφαλαίου 3.



Σχήμα 38. Σχηματικό φαινομένων πόλωσης περιοχής φορτίου χώρου για διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM* μέσα στην πολυμερική μήτρα. Καθώς η συγκέντρωση των μορίων *POM* του ηλεκτρολύτη αυξάνει, το διεπιφανειακό μήκος συσσώρευσης ιόντων λ μειώνεται με αποτέλεσμα τα εντονότερα διεπιφανειακά φαινόμενα (Στο σχήμα, τα μεγέθη των λ και d δεν διατηρούν τις πραγματικές αναλογίες για λόγους κατανόησης της αναπαράστασης).

Στην περίπτωση της μικρότερης αναλογίας βάρους (0.5/1), η επιφανειακή πυκνότητα φορτίων προσεγγίζει αυτή των μεγαλύτερων αναλογιών ($\sim 1.80 \cdot 10^{12}$ protons/cm²) σε μεγαλύτερους χρόνους πόλωσης ($t_{polarization} > 200$ sec, βλέπε σχήμα 34γ). Σαν αποτέλεσμα αυτού, υπολογίζεται ελαφρώς μικρότερη σταθερά ελατηρίου K_{eff} και μικρότερη διπολική ροπή μ . Η μειωμένη K_{eff} εκφράζει ένα λιγότερο σκληρό ελατήριο το οποίο αντιτίθεται λιγότερο στην ανάπτυξη του μακροσκοπικού διπόλου. Η κατάσταση αυτή είναι ακόμη πιο εμφανής στην περίπτωση της μικρότερης αναλογίας βάρους (0.33/1). Στην περίπτωση αυτή το ευκίνητο φορτίο σε χρόνο όσο και αυτό της μέτρησης του σχήματος 37 είναι μικρότερο από τις υπόλοιπες

περιπτώσεις (για $t_{\text{polarization}} \sim 300 \text{ sec}$, $\sim 0.35 \cdot 10^{12} \text{ protons/cm}^2$, βλέπε και σχήμα 34γ). Η απουσία των διεπιφανειακών φαινομένων, σε συνδυασμό με την απουσία κορυφής του φανταστικού μέρους του χ'' , οδηγούν στον υπολογισμό μειωμένης τιμής των μεγεθών K_{eff} και μ . Το εσωτερικό πεδίο που αντιτίθεται στην δημιουργία του μακροσκοπικού διπόλου είναι μειωμένο, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό ενός λιγότερο 'σκληρού' ελατηρίου στην περίπτωση της μικρής συγκέντρωσης.

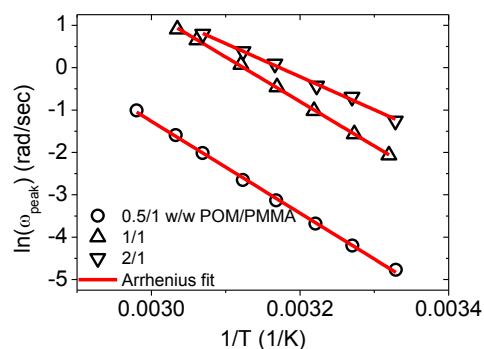
Ένα σχηματικό της κατανομής φορτίων στις δυο ακραίες περιπτώσεις αναλογίας βάρους (0.33/1 και 2/1), σχεδιάζεται στο σχήμα 38. Στην εικόνα του σχήματος αυτού φαίνεται η κατανομή φορτίων για τον ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι πολωμένος, με τα ευκίνητα φορτία είναι ήδη συσσωρευμένα στις διεπιφάνειες του ηλεκτρολύτη. Βέβαια το σχήμα 38 αποτελεί μια απλοποίηση της πραγματικότητας αφού ο ηλεκτρολύτης ορίζει δυο εν γένει ανόμοιες διεπιφάνειες (διεπιφάνεια Al/Electrolyte και Electrolyte/SiO₂).

5.2.7 Διηλεκτρική φασματοσκοπία στον χώρο των χρόνων και προσδιορισμός ενεργειών ενεργοποίησης

Εδώ παρουσιάζονται οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πυκνωτές με διαφορετικές αναλογίες βαρών POM/PMMA. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες T , οπότε είναι δυνατόν σε κάθε περίπτωση να προσδιοριστεί μια ενέργεια ενεργοποίησης E_a από την εξάρτηση της κορυφής του φανταστικού μέρους της διαπερατότητας ω_{EP} συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius:

$$\omega_{EP} = \omega_{\text{peak}} \propto \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$$

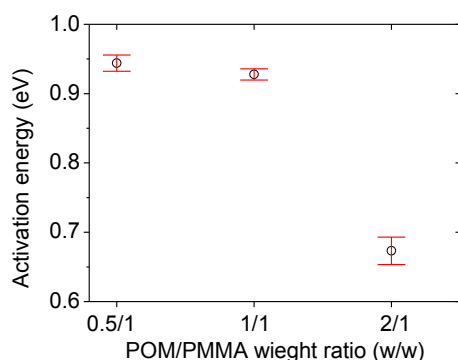
Τα διαγράμματα Arrhenius για τους πυκνωτές διαφορετικών συγκεντρώσεων POM, φαίνονται στο σχήμα 39, ενώ στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι τιμές των ενεργειών E_a , καθώς επίσης και τα αντίστοιχα σφάλματα μέτρησης. Στην περίπτωση της χαμηλής αναλογίας POM/PMMA, για να ανιχνευθεί η κορυφή του φανταστικού μέρους χ'' , έγιναν μετρήσεις ρεύματος σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες T σε σχέση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις ($T=330-360 \text{ K}$). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν ήταν δυνατή η ανίχνευση της κορυφής στο φανταστικό μέρος της διαπερατότητας. Οι θερμοκρασίες αυτές πλησιάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη ($\sim 383 \text{ K}$). Έτσι, στη περίπτωση της μικρής συγκέντρωσης δεν επιχειρήθηκε η σύγκριση της ενέργειας ενεργοποίησης με τις αντίστοιχες των υπόλοιπων συγκεντρώσεων.



Σχήμα 39. Γραφική $\ln(\omega_{peak})-1/T$ για διαφορετικές αναλογίες (w/w) *POM/PMMA*.

Αναλογία βαρών <i>POM/PMMA</i> w/w	Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (eV)
0.3/1	-
0.5/1	0.93 ± 0.01
1/1	0.90 ± 0.01
2/1	0.67 ± 0.02

Πίνακας 7. Ενέργεια ενεργοποίησης E_a για κάθε αναλογία βάρους *POM/PMMA* όπως προκύπτει από διαγράμματα Arrhenius $\ln(\omega_{peak})-1/T$.

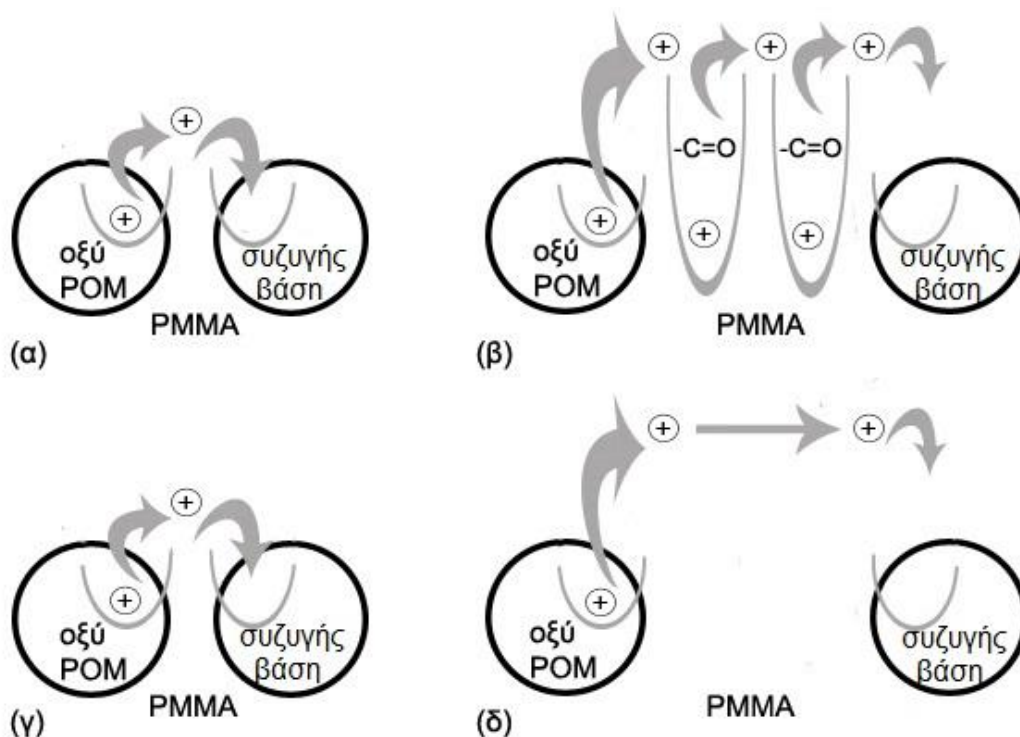


Σχήμα 40. Ενέργεια ενεργοποίησης E_a συναρτήσει της αναλογίας βάρους *POM/PMMA*.

Από το σχήμα 40 φαίνεται πως καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων *POM*, η ενέργεια ενεργοποίησης E_a αυξάνεται. Δηλαδή με τη μείωση της συγκέντρωσης των μορίων *POM*, απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια. Έτσι, ο ενεργειακός φραγμός που καλείται να υπερπηδήσει κάθε πρωτόνιο, μεγαλώνει καθώς μικραίνει η συγκέντρωση των μορίων *POM*. Παρόμοια μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a , με την αύξηση των ευκίνητων ιόντων Ag^+ , έχει αναφερθεί στο παρελθόν σε ανόργανους ιοντικούς αγωγούς AgI^3 . Επίσης παρόμοια μείωσης της E_a έχει αναφερθεί και σε ιονομερή οξειδίου του πολυαιθυλενίου (*PEO*) με φορείς αγωγιμότητας τα ιόντα λιθίου (Li^+)³⁷, καθώς επίσης και σε άλλες περιπτώσεις οργανικών ηλεκτρολυτών³⁹.

Στο σχήμα 41 φαίνεται ένα μοντέλο των ενεργειακών φραγμών που συναντά ένα πρωτόνιο κατά την μετάβασή του από ένα μόριο οξέως *POM* ($H_3[PW_{12}O_{40}]$) σε

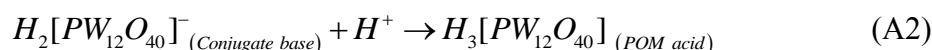
ένα γειτονικό ανιόν POM ($H_2[PW_{12}O_{40}]^-$). Στο σχήμα 41α φαίνεται ο φραγμός σε υψηλές συγκεντρώσεις POM στις οποίες το ένα μόριο POM βρίσκεται κοντά στο άλλο. Στο σχήμα αυτό φαίνεται η απευθείας αναπήδηση ενός πρωτονίου από την ενεργό θέση του σ' ένα μόριο POM στην αντίστοιχη του γειτονικού. Όπως περιγράφηκε αναλυτικότερα και στην παράγραφο 2.4 του κεφαλαίου 2, το μόριο του POM ($H_3[PW_{12}O_{40}]$) είναι ένα ισχυρό οξύ⁴⁰ σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 41. Σχηματική παράσταση των φαινομένων μεταφοράς του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$ για (α)-(γ) μεγάλες συγκεντρώσεις POM και (β)-(δ) για μικρές συγκεντρώσεις POM μέσα στον ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση των σχημάτων (α) και (β) παριστάνεται ο μηχανισμός μεταφοράς των πρωτονίων κατά τον οποίο οι ομάδες $-C=O$ δρουν σαν ενεργές παγίδες πρωτονίων, ενώ στα σχήματα (γ) και (δ) οι ομάδες $-C=O$ είναι αδρανείς και δεν δρουν σαν παγίδες πρωτονίων (αντίστοιχα μπορεί να δουλεύουν και οι ομάδες $C-O^-$).



Κατά συνέπεια, το ανιόν του POM ($H_2[PW_{12}O_{40}]^-$ ή συζυγής βάση του POM) είναι μια εξαιρετικά ασθενής βάση ($pK_a > 10$) σύμφωνα με την αντίθετη της (A1) αντίδραση:



Οπότε ο ενεργειακός φραγμός κατά την αναπήδηση ενός πρωτονίου από μια ενεργό θέση του POM στην αντίστοιχη του γειτονικού είναι μικρός.

Η αυξημένη ενέργεια ενεργοποίησης (~ 1 eV) του πρότυπου ηλεκτρολύτη (1/1 w/w *POM/PMMA*) σε σχέση με την αντίστοιχη άλλων πρωτονικών ηλεκτρολυτών *POM* (0.104-0.373 eV)⁴¹⁻⁴³ αποτελεί μια ένδειξη εισαγωγής επιπρόσθετων ενεργειακών φραγμών από τη μήτρα του *PMMA* κατά την κίνηση των πρωτονίων. Καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων του *POM* μέσα στον ηλεκτρολύτη, αυξάνεται και ο λόγος των ενεργών θέσεων του *PMMA* (ομάδες $-C=O$ και ενδεχομένως $C-O-$) ως προς τις ενεργές θέσεις του ανιόντος *POM*. Η ομάδα του $-C=O$ του *PMMA* είναι μια βασική ομάδα μέτριας βασικότητας ($pK_a=6.5$)⁴⁴, σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι, ενδέχεται οι ομάδες $-C=O$ του *PMMA*, να δρουν σαν ενεργές θέσεις (παγίδες πρωτονίων) μέσω των οποίων να λαμβάνει χώρα η αναπήδηση των πρωτονίων, λόγω της υψηλής ηλεκτραρνητικότητας του οξυγόνου. Άρα, ο ενεργειακός φραγμός για την αναπήδηση ενός πρωτονίου ανάμεσα στις βασικές θέσεις $-C=O$ είναι σαφώς μεγαλύτερος από τον φραγμό ανάμεσα σε ανιόντα *POM* (σχήμα 41β).

Για το λόγο αυτό υπολογίζεται μια αυξημένη ενέργεια E_a , καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στον ηλεκτρολύτη. Δεν μπορεί βέβαια να αποκλειστεί και το ενδεχόμενο αύξησης της ενέργειας ενεργοποίησης με την μείωση της συγκέντρωσης των μορίων *POM* (άρα και με την αύξηση της συγκέντρωσης των δομικών μονάδων του *PMMA*), στο γεγονός ότι απλά αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ενεργών θέσεων του *POM*. Στην περίπτωση αυτή οι ομάδες $-C=O$ του *PMMA* θεωρείται ότι είναι αδρανείς και δεν δρουν σαν ενεργές παγίδες πρωτονίων (μοντέλο του σχήματος 41γ και δ). Βέβαια δεν μπορεί να αποκλειστεί και ένας συνδυαστικός μηχανισμός και των δυο φαινομένων.

5.2.8 Συγκέντρωση μορίων *POM* - Συμπεράσματα

Στο τμήμα 5.2 έγινε μια σειρά πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης που έχει στις ιδιότητες ιοντικής μεταφοράς, η αλλαγή της συγκέντρωσης των όξινων μορίων *POM* ($H_3[PW_{12}O_{40}]$) μέσα στη μήτρα του πολυμερούς *PMMA*. Κατά κύριο λόγο, μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής της συγκέντρωσης στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πυκνωτών *MEOS*, ενώ έγιναν και φασματοσκοπικές μελέτες (στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού και υπέρυθρου) των υμενίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων *POM*.

Η μελέτη των φαινομένων μεταφοράς μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των μορίων *POM*, έγινε μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε πυκνωτές *MEOM*. Με τη μείωση της συγκέντρωσης των μορίων *POM*, τα φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροδίου δεν είναι ανιχνεύσιμα. Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων

POM στο διάλυμα (από 0.33/1 σε 2/1 w/w *POM/PMMA*), παρατηρείται μια αύξηση της *DC* αγωγιμότητας και της ευκινησίας μ κατά τρεις τουλάχιστον τάξεις μεγέθους. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση των μορίων *POM*, είναι δυνατή η αύξηση της συχνότητας απόκρισης πόλωσης του ηλεκτρολύτη κατά 100 περίπου φορές, κάτι που αναμένεται να έχει άμεση συνέπεια στην ταχύτητα εγγραφής της προτεινόμενης μνήμης πρωτονίων. Τέλος μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας μέτρησης T , προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης σε κάθε περίπτωση συγκέντρωσης μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του *PMMA*. Με τη μείωση της συγκέντρωσης των μορίων *POM*, παρατηρήθηκε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Από τη συμπεριφορά αυτή κατασκευάστηκε ένα ποιοτικό μοντέλο των ενεργειακών φραγμών του συμβάντος αναπήδησης (hopping) ενός πρωτονίου διαμέσου των ενεργών θέσεων (χαρακτηριστικών ομάδων-μορίων) του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*.

5.3 Μελέτη επίδρασης της υγρασίας στα φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη

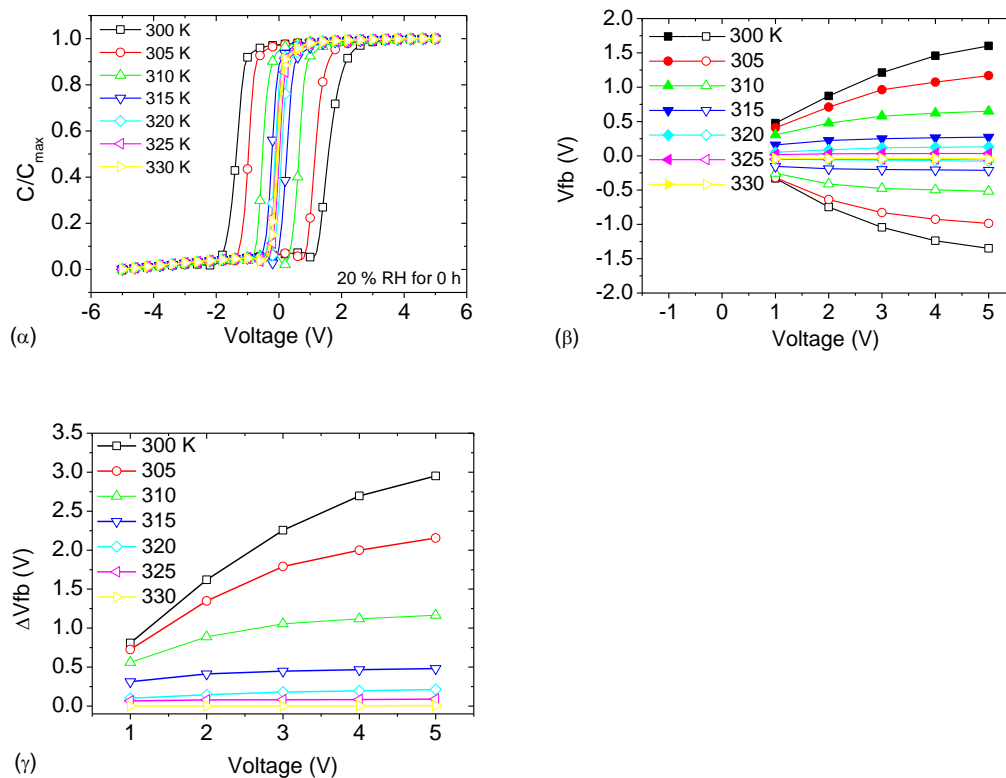
Η πρωτονική αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην υγρασία του περιβάλλοντος⁴⁵⁻⁴⁶. Θα πρέπει να τονιστεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις πολυμερικών πρωτονικών αγωγών και ιδιαίτερα σε εφαρμογές που αναφέρονται σε κυψέλες καυσίμου (Fuel cells), η επίδραση της υγρασίας αποτελεί μια μελέτη σημαντικής βαρύτητας, αφού οι ηλεκτρολύτες αυτοί παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα κατά τον εμποτισμό τους σε νερό. Έτσι, στο παρών κεφάλαιο έγινε μια προσπάθεια εκτενούς μελέτης της επίδρασης της υγρασίας στα φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρολυτικών πυκνωτών τύπου *MEOS*. Στο προηγούμενο βέβαια κεφάλαιο, το επίπεδο υγρασίας διατηρήθηκε σταθερό μέσω συνεχούς ροής N_2 , κατά τη διάρκεια χρονοβόρων μετρήσεων όπως είναι αυτές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων. Στο τμήμα 5.3, μελετάται εκτενέστερα η επίδραση της υγρασίας στις χαρακτηριστικές Χωρητικότητας – Τάσης των πυκνωτών *MEOS*, καθώς επίσης και η επίδραση αύξησης της συγκέντρωσης των υδρόφιλων μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του *PMMA*. Επίσης μελετάται η επίδραση που έχει η υγρασία στις διηλεκτρικές συναρτήσεις των πυκνωτών *MEOM* μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

5.3.1 Έκθεση του ηλεκτρολύτη σε ελεγχόμενο περιβάλλον υγρασίας – υστέρηση χαρακτηριστικών C-V

Τα πειράματα έγιναν διατηρώντας τον ηλεκτρολύτη πάχους $d=280$ nm σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται το ποσό υγρασίας που απορροφά ο ηλεκτρολύτης. Έτσι, αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής του ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον υγρασίας, αυξάνει και το ποσό υγρασίας που απορροφά αυτός. Η απορρόφηση βέβαια αυτή σταματά όταν ο ηλεκτρολύτης έχει κορεστεί από υγρασία, σε μεγάλους δηλαδή χρόνους παραμονής του στο ελεγχόμενο αυτό περιβάλλον. Το ελεγχόμενο αυτό περιβάλλον υγρασίας επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας κορεσμένα διαλύματα αλάτων σε αεροστεγές δοχείο, διατηρώντας έτσι τη σχετική υγρασία στο 20 %.

Στο σχήμα 42α φαίνεται η κανονικοποιημένη C-V χαρακτηριστική για κυκλική σάρωση των τάσεων πυκνωτή *MEOS* ο οποίος μόλις έχει υποστεί θερμική ανόπτηση στους 115 °C για χρόνο 1 h σε διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης $T=300-330$ K. Η ανόπτηση αυτή όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4 είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση της υγρασίας χωρίς να προκαλεί σε μεγάλο βαθμό αντιδράσεις μεταξύ μορίων *POM* και μήτρας *PMMA* (βλέπε και παράγραφο 4.1.5). Επίσης η θερμική ανόπτηση δεν προκαλεί κάποια ανιχνεύσιμη μεταβολή του ευκίνητου ιοντικού φορτίου n_0 (βλέπε παράγραφο 4.5.3) και θεωρείται ότι είναι αποκλειστικά υπεύθυνη για την απομάκρυνση της υγρασίας (δηλαδή μορίων νερού) από τον ηλεκτρολύτη. Αμέσως μετά από την ανόπτηση στους 115 °C για χρόνο 1 h, θεωρείται ότι από τον ηλεκτρολύτη έχει αφαιρεθεί η υγρασία, οπότε χαρακτηρίζεται

ως ‘ξηρός’. Στο σχήμα 42β φαίνεται η ολίσθηση της τάσης V_{FB} συναρτήσει της κυκλικής τάσης για τις διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης, ενώ στο σχήμα 42γ φαίνεται το παράθυρο μνήμης ΔV_{FB} συναρτήσει κάθε τάσης σάρωσης όπως προκύπτει από το σχήμα 42β για διαφορετικές θερμοκρασίες T .

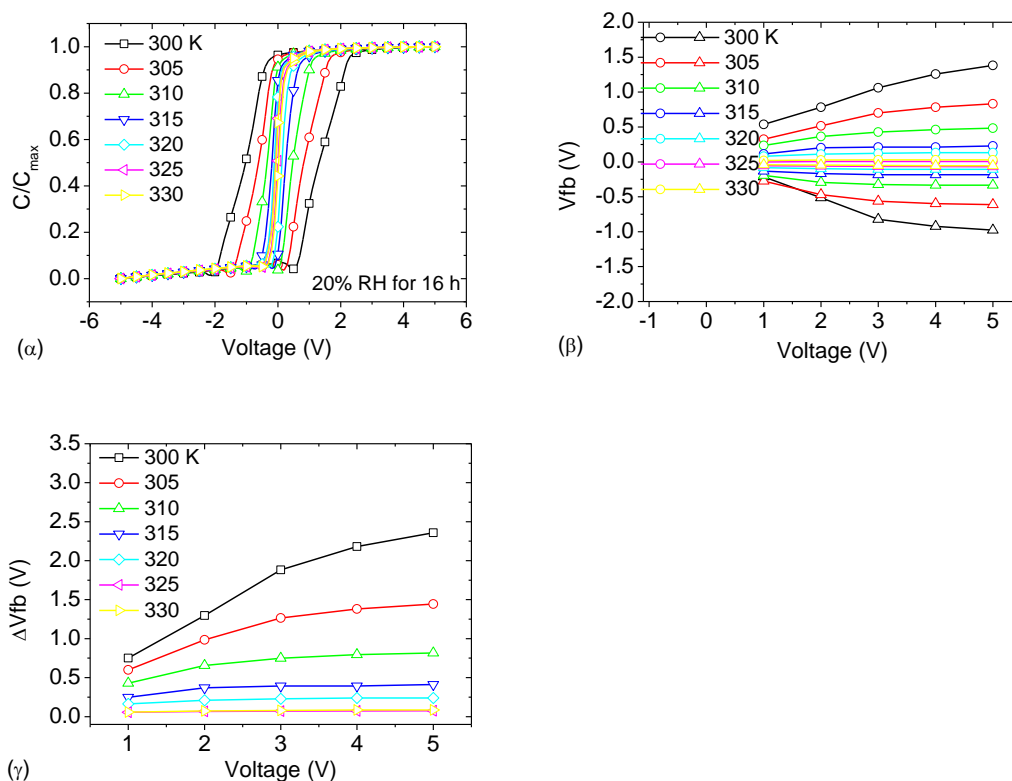


Σχήμα 42. (α) Κανονικοποιημένη $C-V$ χαρακτηριστική για διαφορετικές θερμοκρασίες ($T=300-330$ K) για τον ‘ξηρό’ πυκνωτή ο οποίος έχει μόλις υπέστη θερμική ανόπτηση στους 115°C για χρόνο 1 h. (β) Ολίσθηση της τάσης V_{FB} για θερμοκρασίες $T=300-330$ K κατά τη διάρκεια της μέτρησης. (γ) Παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} ($=V_{FB}^{+} + |V_{FB}^{-}|$) όπως προκύπτει από το σχήμα (β) για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της μέτρησης.

Στη συνέχεια ο ηλεκτρολύτης διατηρήθηκε σε σχετική υγρασία 20 % για 16 ώρες πριν από τη μέτρηση. Η $C-V$ χαρακτηριστική με ρυθμό $dV/dt=1\text{V}/\text{sec}$ για διαφορετικές θερμοκρασίες φαίνεται στο σχήμα 43α. Στο σχήμα 43β παρουσιάζεται η ολίσθηση της τάσης V_{FB} συναρτήσει της θερμοκρασίας μέτρησης T , ενώ στο 43γ το παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} . Οι ίδιες μετρήσεις έγιναν και μετά από την παραμονή του ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 20% για 22 ώρες και παρουσιάζονται στο σχήμα 44.

Ανεξαρτήτως του χρόνου παραμονής του ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον υγρασίας, όλες οι μετρήσεις της υστέρησης ΔV_{FB} συναρτήσει της θερμοκρασίας μέτρησης T , παρουσιάζουν ένα κοινό χαρακτηριστικό. Για κάποιον ορισμένο χρόνο παραμονής του ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον υγρασίας, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία μέτρησης της $C-V$, παρατηρείται η μείωση του ΔV_{FB} . Η συμπεριφορά

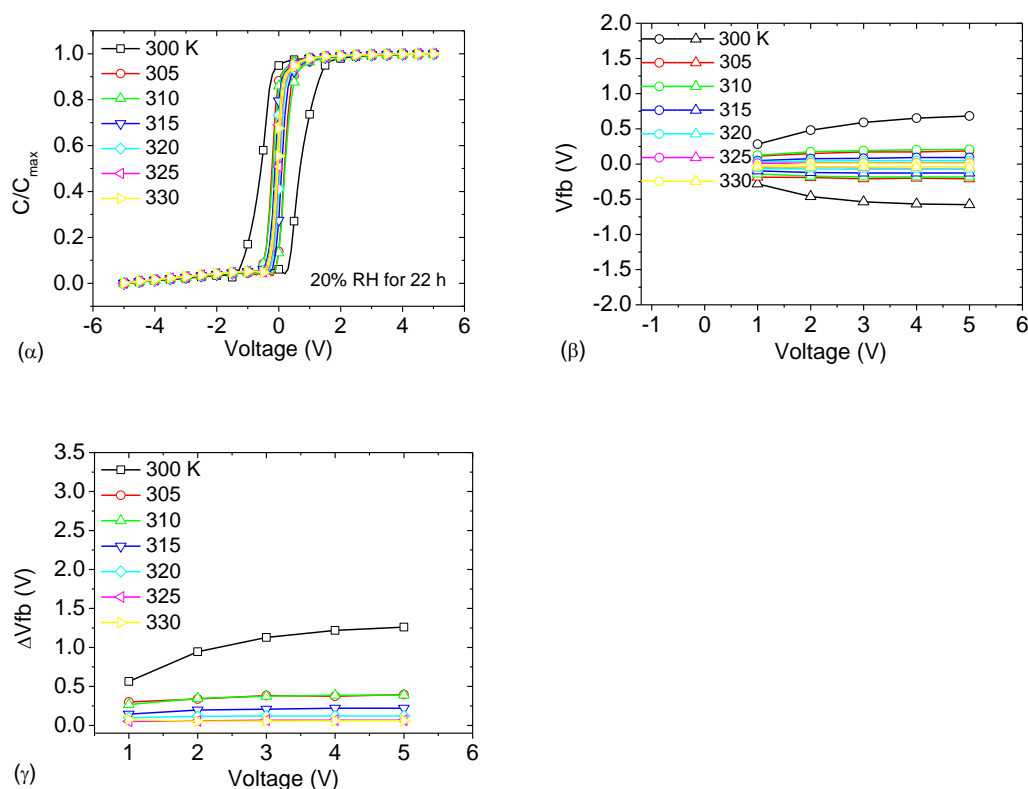
αυτή οφείλεται στην αύξηση της αγωγιμότητας (ή της ευκινησίας) των ιόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης (βλέπε παράγραφο 4.6.2).



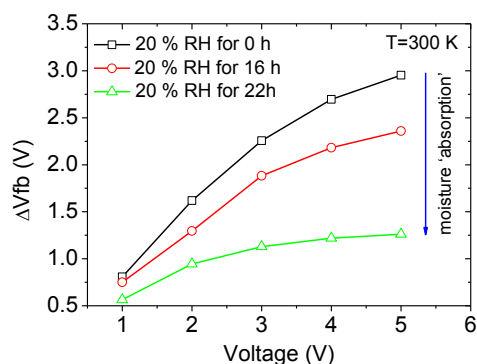
Σχήμα 43. (α) Κανονικοποιημένη $C-V$ χαρακτηριστική για διαφορετικές θερμοκρασίες ($T=300-330$ K) για πυκνωτή ο οποίος παρέμεινε σε περιβάλλον 20 % σχετικής υγρασίας για 16 ώρες. (β) Ολίσηση της τάση V_{FB} για θερμοκρασίες $T=300-330$ K κατά τη διάρκεια της μέτρησης. (γ) Παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} όπως προκύπτει από το σχήμα (β) για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της μέτρησης.

Το παράθυρο υστέρησης για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης του ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον 20% υγρασίας φαίνεται συγκεντρωτικά στο σχήμα 45 (για θερμοκρασία μέτρησης $T=300$ K).

Ξεκινώντας από τον ηλεκτρολύτη ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ‘ξηρός’ (μετά από θερμική ανόπτηση στους 115°C για χρόνο 1 h), με την αύξηση του χρόνου έκθεσης του σε περιβάλλον υγρασίας φαίνεται πως το παράθυρο υστέρησης της χαρακτηριστικής $C-V$ μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την αύξηση της αγωγιμότητας ή της ευκινησίας των φορέων αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, καθώς αυτός απορροφά υγρασία από το περιβάλλον (βλέπε και παράγραφο 5.3.4). Στο σχήμα 46α έχει υπολογιστεί η αγωγιμότητα σ_{DC} στους 300 K συναρτήσει του χρόνου έκθεσης σε περιβάλλον υγρασίας, χρησιμοποιώντας την σχέση (3) του παρόντος κεφαλαίου (οι τιμές του t_{EP} έχουν προκύψει από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius, βλέπε σχήμα 51). Σε κάθε περίπτωση έχει επίσης υπολογιστεί και η ευκινησία των φορέων μ , μέσω της σχέσης (4).



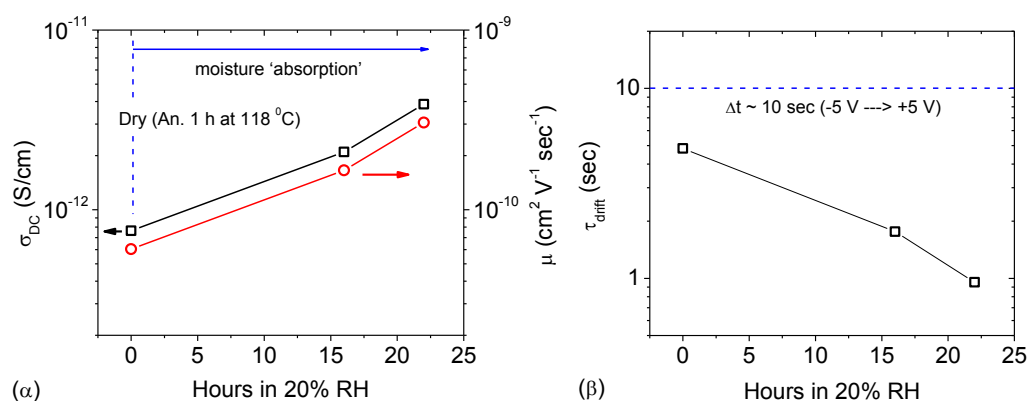
Σχήμα 44. (α) Κανονικοποιημένη $C-V$ χαρακτηριστική για διαφορετικές θερμοκρασίες ($T=300-330$ K) για πυκνωτή ο οποίος παρέμεινε σε περιβάλλον 20 % σχετικής υγρασίας για 22 ώρες. (β) Ολίσθηση της τάση V_{FB} για θερμοκρασίες $T=300-330$ K κατά τη διάρκεια της μέτρησης. (γ) Παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} όπως προκύπτει από το σχήμα (β) για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της μέτρησης.



Σχήμα 45. Παράθυρο υστέρησης ΔV_{FB} για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης του ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον υγρασίας σχετικής υγρασίας 20% για θερμοκρασία μέτρησης $T=300$ K.

Από το σχήμα 46α είναι φανερό πως όταν ο ‘ξηρός’ ηλεκτρολύτης αφήνεται σταδιακά στο περιβάλλον υγρασίας έως τις 22 h, τότε τόσο η σ_{DC} όσο και η μ σχεδόν διπλασιάζονται. Στο σχήμα 46β υπολογίζεται σε κάθε περίπτωση ο χρόνος μεταφοράς τ_{drift} ($=d^2/\mu V_0$) των ιόντων προκειμένου να διανύσουν την μακροσκοπική απόσταση d μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων (βλέπε και παράγραφο 5.1.2.2). Για τον υπολογισμό του

χρόνου τ_{drift} και τη σύγκριση του με το χρόνο που απαιτείται για μια σάρωση των τάσεων σε μια μέτρηση $C-V$ (για $-5V \rightarrow +5V$), χρησιμοποιείται σαν μέση τάση $V_0 \sim 2.5V$. Για μια μέτρηση $C-V$ για $-5V \rightarrow +5V$ με ρυθμό $dV/dt=1 V/sec$, ο χρόνος μέτρησης είναι ίσος με $\Delta t=10 sec$. Από το σχήμα 46β φαίνεται πως καθώς μειώνεται ο χρόνος παραμονής του ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον υγρασίας, τότε ο χρόνος τ_{drift} γίνεται συγκρίσιμος με το χρόνο σάρωσης της τάσης $\Delta t=10 sec$. Έτσι το κέντρο βάρους της κατανομής του φορτίου στην περίπτωση του ‘ξηρού’ ηλεκτρολύτη παρουσιάζει μια καθυστέρηση (ή αδράνεια) όσον αφορά την ανταπόκριση του στις μεταβολές της εξωτερικής τάσης και αυτό έχει σαν συνέπεια να παρατηρείται υστέρηση. Όμως, με την αύξηση της υγρασίας του ηλεκτρολύτη (και την αύξηση της ευκινησίας) η καθυστέρηση αυτή μειώνεται λόγω της μείωσης του χρόνου τ_{drift} . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της υστέρησης, ΔV_{FB} .



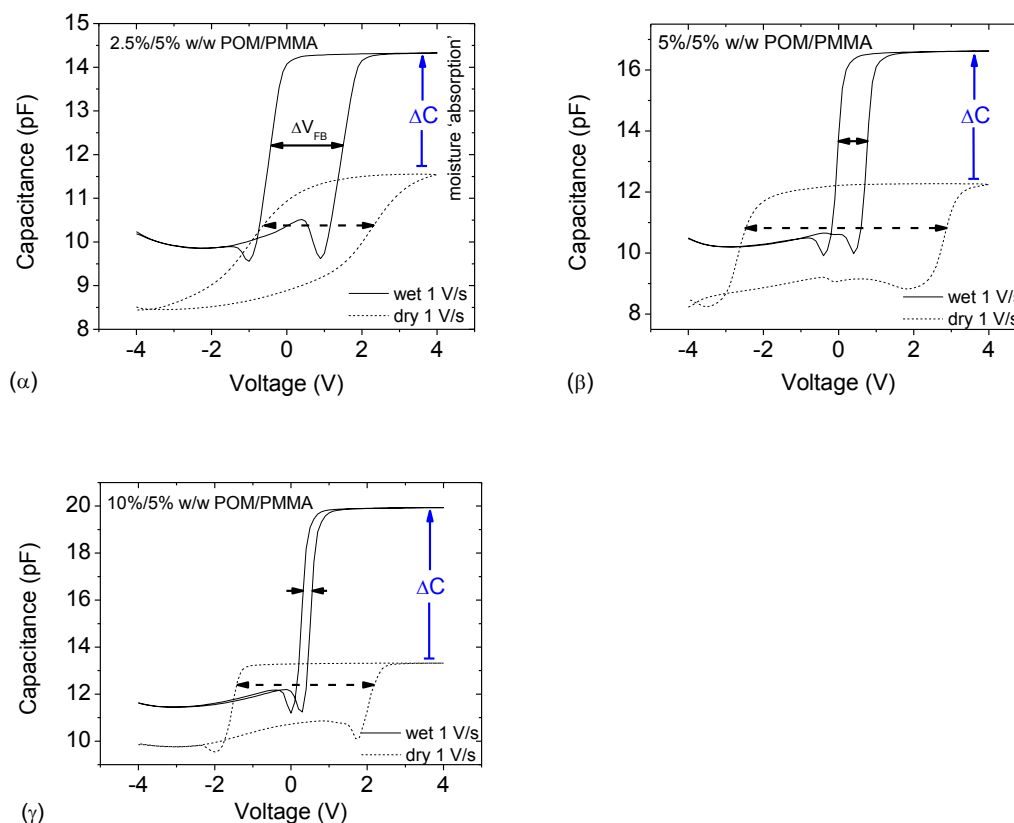
Σχήμα 46. (α) Αγωγιμότητα σ_{DC} , ευκινησία μ των φορέων αγωγιμότητας και (β) χρόνος μεταφοράς τ_{drift} για διαφορετικούς χρόνους παραμονής του ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 20%. Οι τιμές των γραφικών αντιστοιχούν σε θερμοκρασία $T=300 K$.

5.3.2 Επίδραση της υγρασίας σε πυκνωτές MEOS με διαφορετική συγκέντρωση μορίων POM μέσα στην πολυμερική μήτρα του PMMA

Το μόριο του POM ($H_3[PW_{12}O_{40}]$) περιέχει 40 άτομα οξυγόνου γύρω από το κεντρικό άτομο του φωσφόρου (σχήμα 11 του κεφαλαίου 2), οπότε το μόριο POM είναι αρκετά υδρόφιλο. Σε αντίθεση με το μόριο POM , το πολυμερές $PMMA$ είναι αρκετά αναίσθητο στην υγρασία. Έτσι, το ερώτημα που γεννάται εδώ είναι το αν αυξάνεται η υδροφιλικότητα του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$ με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδρόφιλων μορίων του POM .

Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν οι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές $MEOS$ που μελετήθηκαν στο τμήμα 5.2, με ηλεκτρολύτη τριών διαφορετικών αναλογιών $POM/PMMA$ (2.5%/5%, 5%/5%, 10%/5% w/w $POM/PMMA$). Πάρθηκαν οι $C-V$ χαρακτηριστικές (με ρυθμό $dV/dt=1V/sec$) των ‘ξηρών’ δειγμάτων, έπειτα από την ανόπτισή τους σε θερμοκρασία $115 ^\circ C$ για 1 h. Στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν

ταυτόχρονα στο περιβάλλον (~55% RH) για τρεις ημέρες (72 h) έτσι ώστε να απορροφήσουν κάποιο ποσό υγρασίας και τα δείγματα αυτά χαρακτηρίζονται ως ‘υγρά’. Στη συνέχεια μετρήθηκε η C-V με τον ίδιο ρυθμό σάρωσης των τάσεων των ‘υγρών’ δειγμάτων.



Σχήμα 47. C-V χαρακτηριστική (για $dV/dt=1$ V/sec) για τον ‘ξηρό’ και τον ‘υγρό’ ηλεκτρολυτικό πυκνωτή με (α) 2.5%/5% w/w POM/PMMA, (β) 5%/5% w/w POM/PMMA και (γ) 10%/5% w/w POM/PMMA.

Οι μετρήσεις των πυκνωτών με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις μορίων POM μέσα στην πολυμερική μήτρα φαίνονται στο σχήμα 47. Στις γραφικές 47α - γ, με $\Delta C (=C_{m,w}-C_{m,d})$ συμβολίζεται η σχετική αύξηση της χωρητικότητας του πυκνωτή στην περιοχή της συσσώρευσης κατά παραμονή των αρχικά ‘ξηρών’ ηλεκτρολυτών σε περιβάλλον ~55% RH. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην απορρόφηση των μορίων του νερού κατά την διάρκεια της έκθεσης του ‘ξηρού’ ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον με ~55% RH. Από το ίδιο σχήμα παρατηρείται ότι η σχετική αυτή αύξηση, μεγαλώνει καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των πολικών μορίων του νερού. Το δεδομένο αυτό φανερώνει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων του POM μέσα στον ηλεκτρολύτη, αυξάνεται η υδροφιλικότητα του φιλμ (δηλαδή η ικανότητα του φιλμ να παγιδεύει μόρια νερού).

Στην περιοχή της συσσώρευσης, η ισοδύναμη χωρητικότητα C_{meas} ισοδυναμεί με την εν σειρά σύνδεση των χωρητικότητων του οξειδίου C_{ox} , με την χωρητικότητα του ηλεκτρολύτη C_{el} :

$$C_{meas} = \frac{C_{ox}C_{el}}{C_{ox} + C_{el}} \cong C_{el}$$

Σύμφωνα με την παραγραφο 5.1.2.2., για συχνότητα 1MHz, C_{el} (δλ. C_{pom}) $\ll C_{ox}$, $C_{dl} \sim 0$ και τότε $C_{meas} = C_{HF} \sim C_{pom} = C_{el}$.

Με τις C_{ox} και C_{el} να δίνονται από τις σχέσεις.

$$C_{el} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{el} \frac{A}{d_{el}}$$

$$C_{ox} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{ox} \frac{A}{d_{ox}}$$

με ϵ_{ox} (=3.9) η διηλεκτρική σταθερά του διοξειδίου του πυριτίου, d_{el} το πάχος του ηλεκτρολύτη και d_{ox} το πάχος του οξειδίου. Με ϵ_{el} συμβολίζεται η διηλεκτρική διαπερατότητα του ηλεκτρολύτη. Η απορρόφηση της υγρασίας από το περιβάλλον οδηγεί στην αύξηση της ϵ_{el} άρα και της χωρητικότητας C_{el} . Στο σημείο αυτό ορίζεται ο παράγοντας f , της σχετικής αύξησης της χωρητικότητας του ‘ξηρού’ ηλεκτρολύτη $C_{el,d}$ σε σχέση με αυτή του ‘υγρού’, $C_{el,w}$:

$$f = \frac{C_{el,w} - C_{el,d}}{C_{el,d}} \times 100$$

Ο συντελεστής f αποτελεί ένα μέτρο της υδροφιλικότητας του ηλεκτρολύτη, αφού εκφράζει τη σχετική αύξηση της χωρητικότητας των ηλεκτρολυτών κατά την έκθεσή τους το ίδιο χρονικό διάστημα σε περιβάλλον ~55% RH. Από τις παραπάνω σχέσεις κατασκευάζεται ο πίνακας 8. Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων POM του φιλμ αυξάνει ο συντελεστής f , γεγονός που αντικατοπτρίζει την αύξηση της υδροφιλικότητας του ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$.

POM/PMMA (w/w)	d_{el} (nm)	$C_{el, d}$ (pF)	$C_{el, w}$ (pF)	f (%)	δ (%)
0.5/1 (2.5%/5%)	226	11.56	14.32	25.02	-34.02
1/1 (5%/5%)	247	12.26	16.60	37.39	-85.10
2/1 (10%/5%)	324	13.32	19.93	52.94	-93.09

Πίνακας 8. Υπολογισμός της σχετικής αύξησης της χωρητικότητας f και της σχετικής μείωσης της υστέρησης δ του ‘ξηρού’ ηλεκτρολύτη σε σχέση με αυτές του ‘υγρού’ για διαφορετικές αναλογίες $POM/PMMA$.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των μορίων POM , φαίνεται πως η υστέρηση ΔV_{FB} των ‘υγρών’ δειγμάτων μειώνεται. Εδώ

ορίζεται ο παράγοντας δ , της σχετικής μείωσης της υστέρησης του ‘ξηρού’ ηλεκτρολύτη $\Delta V_{FB,d}$ σε σχέση με αυτή του ‘υγρού’ $\Delta V_{FB,w}$:

$$\delta = \frac{\Delta V_{FB,w} - \Delta V_{FB,d}}{\Delta V_{FB,d}} \times 100$$

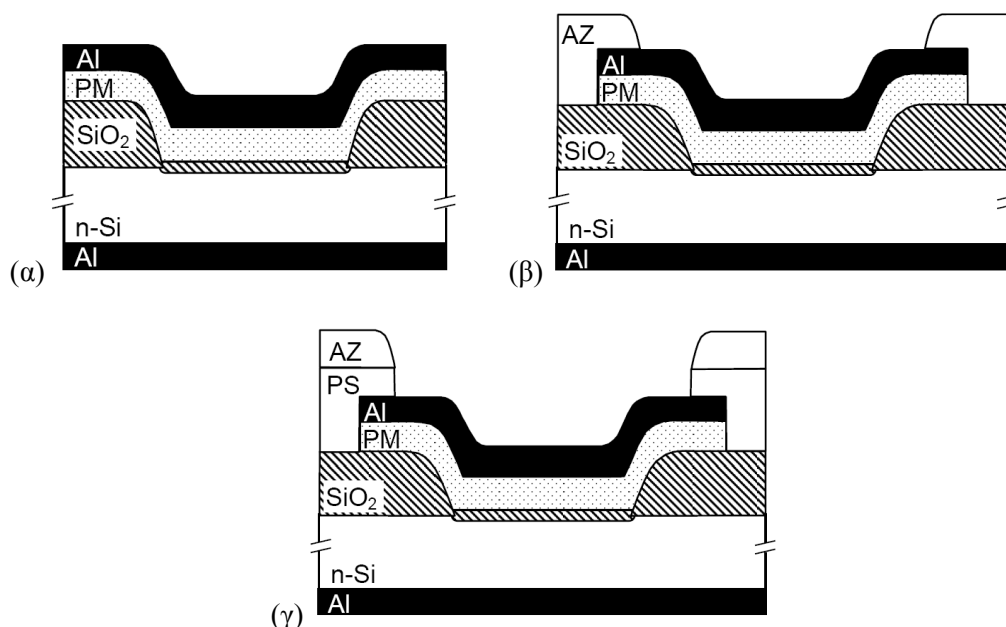
Η συμπεριφορά αυτή δηλώνει για άλλη μια φορά πως η επίδραση της υγρασίας, (η οποία προκαλεί την αύξηση των σ_{DC} και μ) εδώ ανιχνεύεται σαν μείωση της υστέρησης ΔV_{FB} και εντονότερη καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων *POM* (βλέπε και πίνακα 8 συντελεστή δ).

Παρόμοια αύξηση των χαρακτηριστικών *C-V*, παρατηρήθηκε και σε πυκνωτές, αποτελούμενοι από πεντακένιο (pentacene) εμπλουτισμένο με διάφορες αναλογίες του υδρόφιλου πολυμερούς PVP⁴⁷ (poly(4-vinylphenol)).

5.3.3 Προστασία του πυκνωτή MEOS από την υγρασία του περιβάλλοντος

Α. Θωράκιση του πυκνωτή κατά της υγρασίας μέσω προστατευτικού πολυμερικού στρώματος

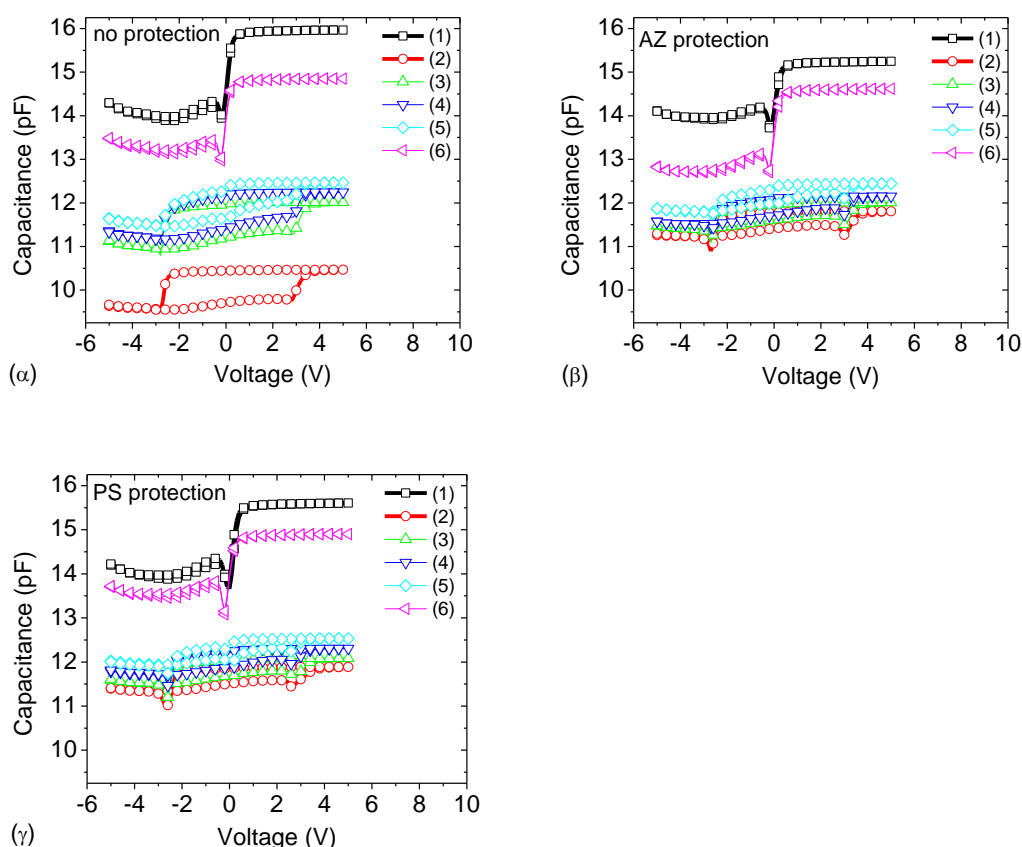
Για την προστασία των πυκνωτών από την υγρασία του περιβάλλοντος, κατασκευάστηκαν πυκνωτές *MEOS* όπως φαίνεται στο σχήμα 48α, ακολουθώντας την διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.4.1 του κεφαλαίου 2.



Σχήμα 48. Δομή πυκνωτή *MEOS* (α) χωρίς προστατευτικό στρώμα (β) με προστατευτικό στρώμα της φωτοευαίσθητης ρητίνης *AZ* και (γ) με προστατευτικό στρώμα πολυστυρενίου *PS*. (Στο σχήμα οι ονομασίες των στρωμάτων αντιστοιχούν σε: *Al*: αργίλιο (αλουμίνιο), *PM*: ηλεκτρολύτης *POM/PMMA*, *SiO₂*: διοξείδιο του πυριτίου, *n-Si*: πυρίτιο n-τύπου).

Επίσης κατασκευάστηκαν με ένα επιπλέον στάδιο λιθογραφίας πυκνωτές οι οποίοι γύρω από την ενεργό περιοχή προστατεύονται από με ένα υμένιο φωτοευαίσθητης ρητίνης *AZ* (θετικού τόνου, με βάση νεολάκη (*Novolac*)) (σχήμα 48β). Τέλος με παρόμοια μέθοδο, κατασκευάστηκαν πυκνωτές με ένα επιπλέον στάδιο λιθογραφίας οι οποίοι προστατεύονται γύρω από την ενεργό περιοχή με ένα υμένιο πολυστυρενίου *PS*. Με τα υμένια *AZ* (διάταξη σχήματος 48β) και *PS* (διάταξη σχήματος 48γ) η περιοχή γύρω από την πύλη της διάταξης προστατεύεται από την επίδραση της υγρασίας.

Για την ικανότητα της προστασίας που παρέχει το προστατευτικό στρώμα της *AZ* και του *PS*, έγινε μελέτη επίδρασης στις χαρακτηριστικές *C-V*. Αφού τα δείγματα έμειναν εκτεθειμένα σε περιβάλλον υγρασίας για αρκετές ημέρες μετρήθηκε η *C-V* κάθε υγρού δείγματος. Στη συνέχεια τα τρία δείγματα θερμάνθηκαν στις στάνταρ συνθήκες των 115 °C για χρόνο 1h και μετρήθηκε αμέσως η *C-V* χαρακτηριστική κάθε δείγματος. Έπειτα μετρούνταν η *C-V* κάθε δείγματος ανά μία ώρα.



Σχήμα 49. *C-V* χαρακτηριστικές για (α) τον απροστάτευτο πυκνωτή, τον προστατευμένο με (β) στρώμα *AZ* πυκνωτή και (γ) στρώμα *PS*. Σε κάθε σχήμα οι αριθμημένες *C-V* αντιστοιχούν: (1) ‘υγρό’ δείγμα, (2) ξηρό δείγμα (115 °C για 1.15h), (3) μέτρηση σε χρόνο 1h μετά την 2, (4) μέτρηση σε χρόνο 2h μετά την 2, (5) μέτρηση σε χρόνο 3h μετά την 2 και (6) μέτρηση σε χρόνο 24h μετά την 2.

Στο σχήμα 49α φαίνεται το παραπάνω πείραμα στην περίπτωση του απροστάτευτου δείγματος, στο σχήμα 49β στην περίπτωση του προστατευμένου με στρώμα *AZ*, ενώ στο σχήμα 49γ στην περίπτωση του προστατευμένου με στρώμα *PS*. Κοινό χαρακτηριστικό και των τριών διατάξεων είναι ότι ενώ τα δείγματα στην ‘υγρή’ τους μορφή παρουσιάζουν μηδενική υστέρηση, μετά τη θέρμανσή τους η υστέρηση αποκαθιστάται. Μετά την θέρμανση τα ιοντικά φαινόμενα γίνονται πιο αργά και για το λόγο αυτό ανιχνεύεται παράθυρο υστέρησης. Παρόμοιο φαινόμενο έχει περιγραφεί και στο κεφάλαιο 4 (σχήμα 23). Στο εν λόγω σχήμα μετράται το ρεύμα πόλωσης του ηλεκτρολύτη για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης του (15-180 min) στους 112 °C. Καθώς αυξάνει ο χρόνος ανόπτησης, αυξάνεται η ποσότητα υγρασίας που εκροφάται (ή απομακρύνεται) από τον ηλεκτρολύτη. Για τον λόγο αυτό, παρατηρείται η αύξηση του χαρακτηριστικού χρόνου πόλωσης των ηλεκτροδίων t_{EP} , με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης. Επίσης κατά την θέρμανση των πυκνωτών οι τιμές της χωρητικότητας μειώνονται διότι ο ηλεκτρολύτης γίνεται λιγότερο πολικός. Με άλλα λόγια, λόγω αφαίρεσης της υγρασίας, μειώνεται η ισοδύναμη διηλεκτρική σταθερά του ηλεκτρολύτη.

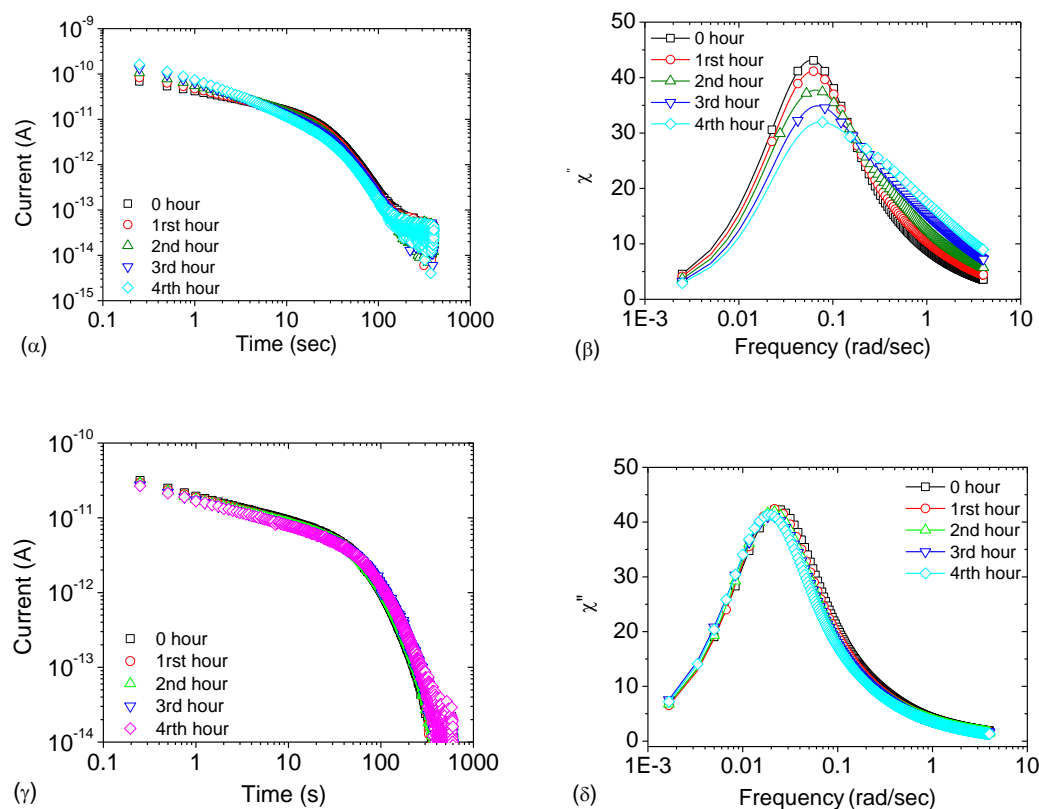
Μεταξύ του απροστάτευτου και των προστατευμένων πυκνωτών παρατηρείται μια βασική διαφορά. Στο απροστάτευτο δείγμα την πρώτη ώρα μετά την θέρμανσή του, παρατηρείται μια απότομη αύξηση της χωρητικότητας. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στα προστατευμένα δείγματα, αφού μετά τη θέρμανσή τους η χωρητικότητα αυξάνει με σχετικά σταθερό ρυθμό. Από την παραπάνω συμπεριφορά μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι τα στρώματα *AZ* και *PS* προσφέρουν προστασία από την υγρασία κατά την πρώτη ώρα μετά την θέρμανση των πυκνωτών. Τέλος η υστέρηση μετά από χρόνο 24h εξαφανίζεται και στις τρεις περιπτώσεις.

B. Προστασία του πυκνωτή από την υγρασία μέσω συνεχούς ροής αζώτου

Η προστασία του πυκνωτή από την υγρασία του περιβάλλοντος είναι ιδιαίτερα σημαντική σε περιπτώσεις μετρήσεων μεγάλης χρονικής διάρκειας. Μια τέτοια περίπτωση μετρήσεων είναι αυτή της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε χαμηλές συχνότητες (~mHz), η οποία ενδέχεται να διαρκεί αρκετές ώρες. Κατά την διάρκεια τέτοιων πρέπει να εξασφαλίζεται ένα σταθερό επίπεδο υγρασίας μέσα στο υμένιο του ηλεκτρολύτη. Σε αντίθετη περίπτωση η απορρόφηση υγρασίας κατά την διάρκεια της μέτρησης είναι ικανή να μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη, δυσχεραίνοντας έτσι τη μελέτη μιας συγκεκριμένης παραμέτρου του ηλεκτρολύτη (όπως για παράδειγμα είναι η αγωγιμότητά του).

Έτσι, κατά τη διάρκεια της διατριβής μελετήθηκε το ενδεχόμενο προστασίας του μετρούμενου πυκνωτή από την υγρασία εκθέτοντάς τον σε συνεχή ροή αζώτου. Αρχικά θερμάνθηκε ο υπό μέτρηση πυκνωτής για μια ώρα στους 118 °C με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας του. Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι διαδοχικές

αποκρίσεις του ρεύματος αποπόλωσης (μετά από την πλήρη πόλωση του) σε πυκνωτή ο οποίος δεν εκτίθεται σε συνεχή ροή αζώτου (σχήμα 50α). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μετρήθηκαν συνολικά πέντε αποκρίσεις όπου η χρονική αρχή κάθε απόκρισης ρεύματος καθυστερεί χρονικά από την αντίστοιχη επόμενη κατά 1 ώρα. Το αντίστοιχο φανταστικό μέρος της διαπερατότητας για κάθε απόκριση έχει υπολογιστεί στο σχήμα 50β.



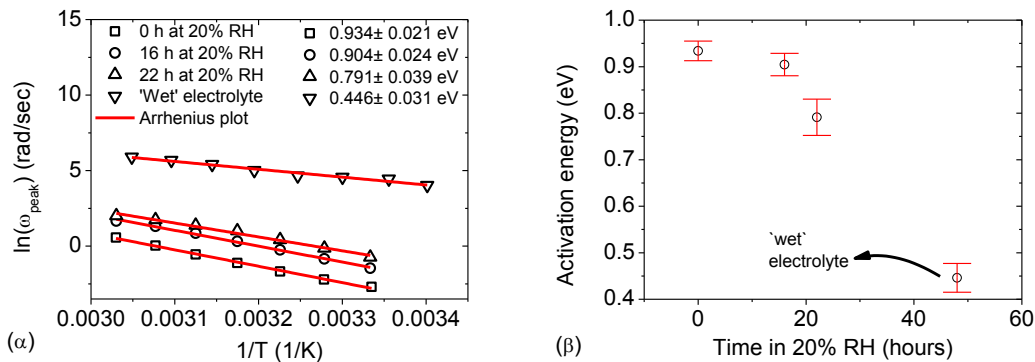
Σχήμα 50. (α) Ρεύμα αποπόλωσης πυκνωτή μετά από πλήρη πόλωση του (η χρονική αρχή κάθε απόκρισης ρεύματος καθυστερεί χρονικά από την αντίστοιχη επόμενη κατά 1 ώρα) ο οποίος δεν εκτίθεται σε συνεχή ροή αζώτου. (β) Αντίστοιχο φανταστικό μέρος της επιδεκτικότητας για πυκνωτή ο οποίος δεν εκτίθεται σε συνεχή ροή αζώτου. (γ) Ρεύμα αποπόλωσης πυκνωτή μετά από πλήρη πόλωση του (η χρονική αρχή κάθε απόκρισης ρεύματος καθυστερεί χρονικά από την αντίστοιχη επόμενη κατά 1 ώρα) ο οποίος εκτίθεται σε συνεχή ροή αζώτου. (δ) Αντίστοιχο φανταστικό μέρος της επιδεκτικότητας για πυκνωτή ο οποίος εκτίθεται σε συνεχή ροή αζώτου.

Από τα σχήματα 50α και β φαίνεται ότι με την πάροδο του χρόνου ο ηλεκτρολύτης απορροφά υγρασία και αυτό έχει ως συνέπεια τη μεταβολή τόσο της απόκρισης του ρεύματος όσο και της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας. Θερμαίνοντας ξανά τον πυκνωτή και επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία μέτρησης αυτή τη φορά εκθέτοντας τον πυκνωτή σε συνεχή ροή αζώτου φαίνεται από τα σχήματα 50γ και δ πως με την πάροδο του χρόνου δεν επηρεάζονται τόσο οι χαρακτηριστικές αποπόλωσης όσο και οι αντίστοιχες της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας. Έτσι

συμπερασματικά θα μπορούσε να αναφερθεί ότι η συνεχής ροή αζώτου παρέχει προστασία κατά της υγρασίας κατά την διάρκεια της μέτρησης.

5.3.4 Έκθεση του ηλεκτρολύτη σε ελεγχόμενο περιβάλλον υγρασίας – διηλεκτρική φασματοσκοπία και προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης

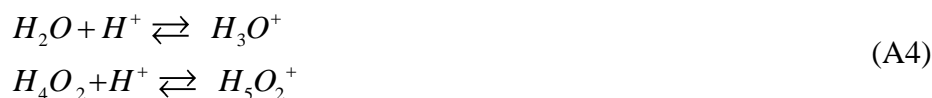
Στην παράγραφο αυτή, η επίδραση της υγρασίας στα χαρακτηριστικά μεταφοράς του ηλεκτρολύτη μελετήθηκε μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στον χώρο των χρόνων. Πριν από κάθε σειρά μέτρησης αρχικά ο πυκνωτής υπέστη θερμική ανόπτηση για 1 h στους 114 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας και αναφέρεται εδώ σαν ‘ξηρός’ ηλεκτρολύτης. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησής του μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων, παρακολουθώντας σε κάθε περίπτωση την ολίσθηση της συχνότητας ω_{peak} ($=\omega_{EP}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας T . Στην συνέχεια αφού αφέθηκε ο πυκνωτής στην ατμόσφαιρα για αρκετές ημέρες ώστε να κορεστεί από υγρασία, θερμάνθηκε εκ νέου για 1 h στους 114 °C και στη συνέχεια εκτέθηκε σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 20% για 16 h, έτσι ώστε να απορροφήσει ελεγχόμενα υγρασία. Ομοίως με την περίπτωση του ‘ξηρού’ πυκνωτή, επαναπροσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης του ηλεκτρολύτη για την παραμονή του σε περιβάλλον υγρασίας για 16 h και η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για χρόνο παραμονής 22 h σε περιβάλλον 20% σχετικής υγρασίας. Επιπλέον, μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων, προσδιορίστηκε και η ενέργεια ενεργοποίησης του ‘υγρού’ ηλεκτρολύτη, ο οποίος παρέμεινε στο περιβάλλον για δυο ημέρες (48 ώρες περίπου σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 55% RH). Η περίπτωση αυτή αναφέρεται εδώ σαν ‘υγρός’ ηλεκτρολύτης (ή ‘wet’ electrolyte).



Σχήμα 51. (α) Διαγράμματα Arrhenius πυκνωτή MEOS κατά την παραμονή του σε περιβάλλον υγρασίας για διαφορετικούς χρόνους (0-22 h). **(β)** Ενέργεια ενεργοποίησης E_a συναρτήσει του χρόνου παραμονής του πυκνωτή σε περιβάλλον 20% σχετικής υγρασίας. Στα διαγράμματα φαίνεται και η περίπτωση του ‘υγρού’ ηλεκτρολύτη (μετά από παραμονή του ηλεκτρολύτη για 48 ώρες περίπου σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 55% RH).

Στο σχήμα 51α φαίνεται η συμπεριφορά Arrhenius όπως προκύπτει από τις κορυφές του φανταστικού μέρους της διαπερατότητας για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης του πυκνωτή σε περιβάλλον 20% σχετικής υγρασίας. Στο σχήμα 51β έχει σχεδιαστεί συγκεντρωτικά η ενέργεια E_a συναρτήσει του χρόνου παραμονής του ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον 20% σχετικής υγρασίας. Καθώς αυξάνει ο χρόνος παραμονής του ηλεκτρολύτη στο ελεγχόμενο περιβάλλον υγρασίας, παρατηρείται μια μικρή μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (~15% μείωση σε σχέση με τον ‘ξηρό’ ηλεκτρολύτη). Τέλος, η ενέργεια E_a του ‘υγρού’ ηλεκτρολύτη, μειώνεται αισθητά (~50% μείωση σε σχέση με τον ‘ξηρό’). Ταυτόχρονα, από τα διαγράμματα Arrhenius του σχήματος 51α, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει ο χρόνος έκθεσης του σε περιβάλλον υγρασίας, η συμπεριφορά Arrhenius ολισθαίνει προς μεγαλύτερες συχνότητες. Καθώς δηλαδή ο ηλεκτρολύτης απορροφά υγρασία από το περιβάλλον, η ιοντική απόκρισή του (δηλαδή η συχνότητα ω_{EP}) γίνεται ταχύτερη.

Όπως περιγράφηκε λεπτομερώς και στην παράγραφο 2.3.1 του κεφαλαίου 2, η πρωτονική αγωγιμότητα ακολουθεί δυο βασικούς μηχανισμούς. Τον μηχανισμό Grotthuss^{31, 48} κατά τον οποίο το πρωτόνιο μεταφέρεται μέσω πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης των πυρηνόφιλων / ηλεκτρονιόφιλων θέσεων του ηλεκτρολύτη. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι ο μηχανισμός μεταφορικός μηχανισμός (vehicular mechanism³²), ο οποίος πραγματοποιείται μέσω φαινομένων μεταφοράς βαρύτερων ιοντικών ενώσεων όπως για παράδειγμα ιόντων H_3O^+ ή $H_5O_2^+$ ή ακόμη και μεγαλύτερων ιοντικών συμπλεγμάτων του νερού⁴⁹. Αν θεωρήσουμε ότι το ποσό υγρασίας μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι αρκετά σημαντικό και ότι η ευκινησία των πρωτονίων είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των μεγαλύτερων συμπλεγμάτων, τότε ο μεταφορικός μηχανισμός μπορεί να θεωρηθεί ότι συνεισφέρει σε μικρό ποσοστό σε σχέση με την μεταφορά των ίδιων των πρωτονίων. Έτσι τα ιόντα H_3O^+ ή $H_5O_2^+$ δρουν σαν κυρίως σαν θέσεις αποπρωτονίωσης – πρωτονίωσης σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



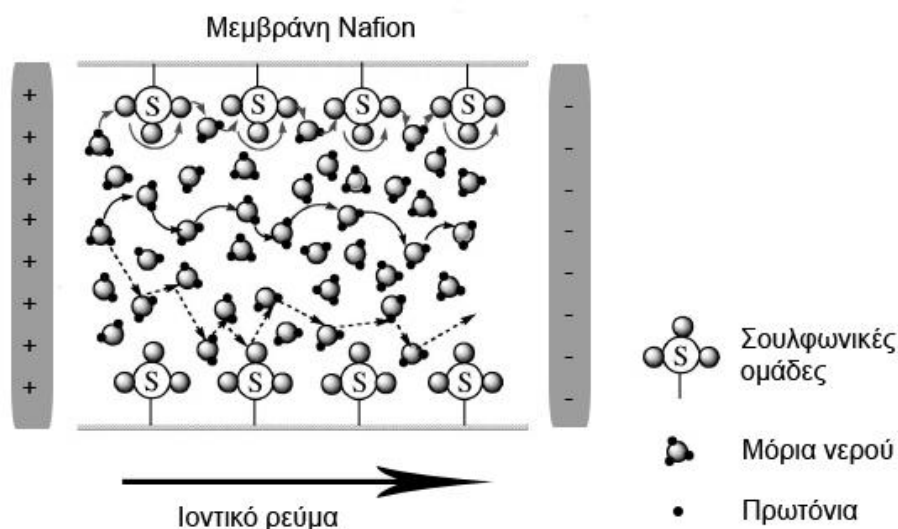
Θα πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τον μηχανισμό Grotthuss, το πρωτόνιο μετακινείται σαν μια ατέλεια μέσα στο δίκτυο των διαφόρων συμπλεγμάτων του νερού και όχι σαν ένα διακριτό ιόν⁵⁰.

Ταχεία φαινόμενα μεταφοράς απαιτούν ενώσεις ή χαρακτηριστικές ομάδες ενώσεων οι οποίες αποτελούνται από ισχυρά όξινα θέσεις (strong acid sites) και ασθενώς βασικές θέσεις (weak basic sites). Λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω μηχανισμούς, τα μόρια του νερού θεωρείται ότι βρίσκονται παγιδευμένα μέσα στη μήτρα του πολυμερούς. Δεδομένης της ισχυρής βασικότητας των μορίων του νερού⁴⁴, ο ρόλος τους είναι να αυξάνουν τις βασικές θέσεις μέσα στον ηλεκτρολύτη, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η μεταφορά των πρωτονίων σύμφωνα με τον μηχανισμό Grotthuss. Επίσης τα μόρια του νερού κατά την εισχώρησή τους μέσα στην

πολυμερική μήτρα, ενδέχεται να υποβοηθούν την διάσταση των ισχυρά όξινων μορίων του *POM*, δρώντας έτσι σαν μόρια διαλύτη.

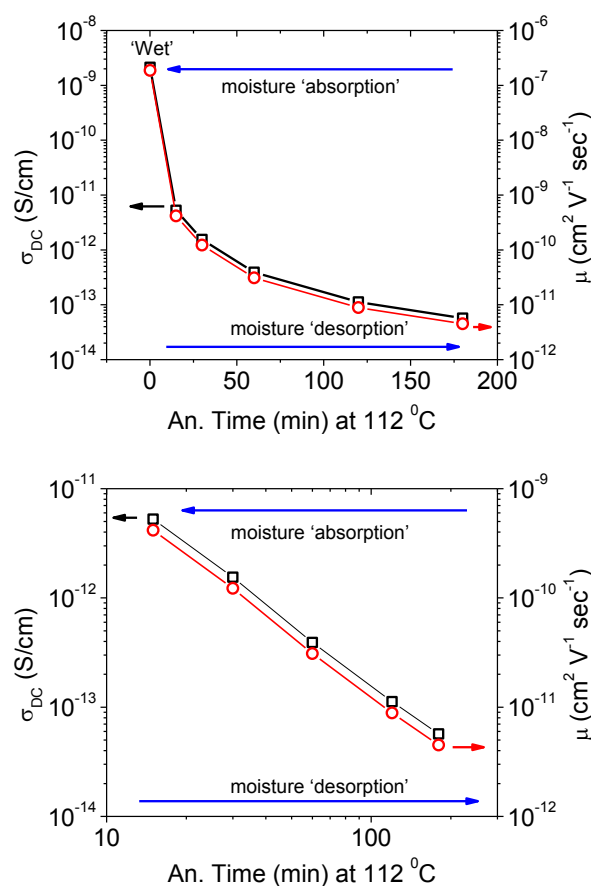
Είναι γνωστό προς λόγω της διπολικής του ροπής, το μόριο του νερού έχει μεγάλη ικανότητα να δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου, τόσο με τον εαυτό του, τόσο και με άλλες πυρηνόφιλες ομάδες μιας πολυμερικής μήτρας⁵¹. Έτσι εκτός των άλλων, το μόριο του νερού αυξάνει το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη. Ο ρόλος των δεσμών υδρογόνου είναι να μειώνουν τους ενεργειακούς φραγμούς ενός συμβάντος υπερπήδησης (hopping) των πρωτονίων από μια χαρακτηριστική θέση του πολυμερούς σε μια άλλη⁴⁸.

Η ενίσχυση της πρωτονικής αγωγιμότητας με την απορρόφηση υγρασίας, είναι γνωστή στις κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν πρωτονικούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες⁵². Κλασικό παράδειγμα ύπαρξης των παραπάνω μηχανισμών πρωτονικής αγωγιμότητας αποτελεί ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης NAFION⁵³ ο οποίος διατίθεται εμπορικά τις τελευταίες δεκαετίες από την εταιρία DuPont καλύπτοντας μια μεγάλη περιοχή εφαρμογών σε εμπορικό ή ερευνητικό επίπεδο⁵⁴. Αν και ανακαλύφθηκε εδώ και τέσσερεις δεκαετίες, οι μηχανισμοί ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη NAFION κατανοήθηκαν πλήρως τα τελευταία χρόνια. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη NAFION ενισχύεται καθώς αυτός απορροφά μόρια νερού. Έτσι τα μόρια του νερού διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο στους μηχανισμούς αγωγιμότητας, διευκολύνοντας έτσι τα φαινόμενα πρωτονικής μεταφοράς του πολυμερούς NAFION δημιουργώντας κανάλια νερού μέσα στον ηλεκτρολύτη⁵⁵. Μια αναπαράσταση των μηχανισμών αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη NAFION φαίνεται στο σχήμα 52. Στο σχήμα αυτό φαίνονται πως τα μόρια του νερού δημιουργούν επιπρόσθετες βασικές θέσεις διευκολύνοντας έτσι την αγωγιμότητα των πρωτονίων μεταξύ των σουλφονικών ομάδων (οι οποίες συμβολίζονται στο σχήμα με S) της μεμβράνης NAFION.



Σχήμα 52. Σχηματικό μοντέλο της πρωτονικής αγωγιμότητας της μεμβράνης NAFION παρουσία υγρασίας³².

Τέλος, στο σχήμα 53 έχει υπολογιστεί η αγωγιμότητα σ_{DC} του ηλεκτρολύτη POM/PMMA, για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης του ηλεκτρολύτη (0-180 min) στους 112 °C. Οι τιμές της σ_{DC} προσδιορίστηκαν από την εφαρμογή της εξίσωσης (3) στα δεδομένα των $I(t)$ του σχήματος 23α του κεφαλαίου 4. Η περίπτωση του ηλεκτρολύτη με μηδενικό χρόνο ανόπτησης αντιστοιχεί στον ‘υγρό’ ηλεκτρολύτη και η σ_{DC} προέκυψε από μέτρηση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των συχνοτήτων (βλέπε σχήμα 24 του παρόντος κεφαλαίου για $d=270$ nm). Στο ίδιο σχήμα έχει επίσης υπολογιστεί η ευκινησία μ των φορέων της αγωγιμότητας από την εξίσωση (4), θεωρώντας σαν n_0 ($= Q/eAd$) την αντίστοιχη τιμή που προκύπτει από το ολοκλήρωμα των αποκρίσεων $I(t)$, η οποία όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (σχήμα 23α), παραμένει πρακτικά σταθερή συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης.



Σχήμα 53. Αγωγιμότητα σ_{DC} και ευκινησία μ των φορέων της αγωγιμότητας για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης του ηλεκτρολύτη (0-180 min) στους 112 °C. **(α)** Για γραμμική και **(β)** λογαριθμική κλίμακα του άξονα του χρόνου ανόπτησης.

Αυξάνοντας τον χρόνο ανόπτησης του ηλεκτρολύτη, ολισθαίνοντας δηλαδή κατά την ορθή φορά του άξονα x (που είναι και η πραγματική φορά της μέτρησης), αυτό που συμβαίνει είναι η μείωση του ποσού της υγρασίας του ηλεκτρολύτη. Ολισθαίνοντας όμως προς την αντίθετη φορά του άξονα x (η οποία βέβαια δεν αντιστοιχεί στη πραγματική φορά της μέτρησης), αυξάνει το ποσό της υγρασίας του

ηλεκτρολύτη. Από το σχήμα 53 φαίνεται πως καθώς μειώνεται το ποσό υγρασίας του ηλεκτρολύτη (ολισθαίνοντας προς την ορθή φορά του άξονα x), τόσο η αγωγιμότητα, όσο και η ευκινησία των φορέων αυξάνει. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε λογαριθμική κλίμακα, η σ_{DC} και μ εξαρτώνται γραμμικά από το χρόνο ανόπτησης.

Έτσι επιχειρώντας μια σύνδεση του σχήματος 53 με τον προσδιορισμό της E_a , μπορεί να ειπωθεί ότι η αύξηση του επιπέδου υγρασίας στον ηλεκτρολύτη, προκαλεί την μείωση των ενεργειακών φραγμών ενός συμβάντος αναπήδησης (hopping) ενός πρωτονίου. Το γεγονός αυτό έχει σαν άμεση μακροσκοπική συνέπεια την αύξηση των σ_{DC} και μ .

5.3.6 Επίδραση υγρασίας - Συμπεράσματα

Στο τμήμα 5.3 μελετήθηκε η επίδραση της υγρασίας στα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη. Τα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας ενός ηλεκτρολύτη πρωτονίων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην υγρασία του περιβάλλοντος. Όπως περιγράφηκε και στο τμήμα 5.2, τα μακροσκοπικά φαινόμενα μεταφοράς των πρωτονίων μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη ακολουθούν το μηχανισμό Grotthuss, με τα πρωτόνια να μεταφέρονται μέσω πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης των πυρηνόφιλων / ηλεκτρονιόφιλων θέσεων του ηλεκτρολύτη. Η παρουσία μορίων νερού σε έναν ηλεκτρολύτη δημιουργεί επιπρόσθετες βασικές θέσεις στις οποίες μπορεί να γίνει ένα συμβάν αναπήδησης (hopping) ενός πρωτονίου. Έτσι, παρατηρείται η μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a , η αύξηση της αγωγιμότητας σ_{DC} και της ευκινησίας μ των φορέων αγωγιμότητας με την αύξηση το ποσού της απορροφούμενης υγρασίας του ηλεκτρολύτη.

Η απορρόφηση υγρασίας επηρεάζει άμεσα τις χαρακτηριστικές υστέρησης των πυκνωτών *MEOS*, με τον περιορισμό της υστέρησης ΔV_{FB} καθώς αυξάνει το ποσό υγρασίας που απορροφά ο ηλεκτρολύτης. Τέλος η υδροφιλικότητα του ηλεκτρολύτη αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδρόφιλων μορίων *POM* μέσα στη μήτρα του *PMMA*. Από τα πειραματικά δεδομένα του τμήματος 5.3 συμπεραίνεται ότι η υγρασία έχει άμεσες συνέπειες τόσο στα χαρακτηριστικά ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη (μεγέθη σ_{DC} και μ), όσο και στη λειτουργία μικροηλεκτρονικών διατάξεων όπως είναι ο ηλεκτρολυτικός πυκνωτής *MEOS* (παράθυρο της υστέρησης ΔV_{FB}).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro and F. Kremer, *Physical Review B* **80** (18), 184301 (2009).
2. H. Ohshima, *Electrical phenomena at interfaces and biointerfaces : fundamentals and applications in nano-, bio-, and environmental sciences*. (Wiley, Hoboken, N.J., 2012).
3. A. Palui, B. Deb and A. Ghosh, *Journal of Applied Physics* **114** (8), 084104 (2013).
4. J. R. Sangoro, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa and F. Kremer, *Physical Review E* **77** (5), 051202 (2008).
5. D. L. Sidebottom, *Reviews of Modern Physics* **81** (3), 999-1014 (2009).
6. J. C. Dyre, *Journal of Applied Physics* **64** (5), 2456-2468 (1988).
7. A. Palui, B. Deb and A. Ghosh, *Journal of Applied Physics* **114** (8), - (2013).
8. B. Roling, A. Happe, K. Funke and M. D. Ingram, *Physical Review Letters* **78** (11), 2160-2163 (1997).
9. C. D. Jeppe, M. Philipp, R. Bernhard and L. S. David, *Reports on Progress in Physics* **72** (4), 046501 (2009).
10. M. Farahani, H. Borsi and E. Gockenbach, *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on* **13** (2), 383-393 (2006).
11. M. E. Baird, *Reviews of Modern Physics* **40** (1), 219-227 (1968).
12. J. Ross Macdonald, *Journal of Non-Crystalline Solids* **197** (2-3), 83-110 (1996).
13. J. R. Macdonald, <http://www.jrossmacdonald.com/levminfo.html>.
14. E. N. Kaufmann, *Characterization of materials*, Second edition. ed. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012).
15. F. Lin, Y. Wang and M. Lonergan, *Journal of Applied Physics* **104** (10), - (2008).
16. E. Kapetanakis, A. M. Douvas, D. Velessiotis, E. Makarona, P. Argitis, N. Glezos and P. Normand, *Organic Electronics* **10** (4), 711-718 (2009).
17. K. Fukao, S. Uno, Y. Miyamoto, A. Hoshino and H. Miyaji, *Physical Review E* **64** (5), 051807 (2001).
18. K. Natori, D. Otani and N. Sano, *Applied Physics Letters* **73** (5), 632-634 (1998).
19. J. Maier, *Progress in Solid State Chemistry* **23** (3), 171-263 (1995).
20. E. Schreck, K. Läger and K. Dransfeld, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **62** (3), 331-334 (1986).
21. J. Maier, *Solid State Ionics* **23** (1-2), 59-67 (1987).
22. R. J. Klein, S. H. Zhang, S. Dou, B. H. Jones, R. H. Colby and J. Runt, *Journal of Chemical Physics* **124** (14), - (2006).
23. R. Coelho, *Revue Phys. Appl.* **18** (Mars 1983), 137-146 (1983).
24. D. S. Patil, K. Shimakawa, V. Zima and T. Wagner, *Journal of Applied Physics* **115** (14), - (2014).
25. O. Larsson, E. Said, M. Berggren and X. Crispin, *Advanced Functional Materials* **19** (20), 3334-3341 (2009).
26. N. Kaihovirta, H. Aarnio, C.-J. Wikman, C.-E. Wilén and R. Österbacka, *Advanced Functional Materials* **20** (16), 2605-2610 (2010).
27. N. K. Karan, D. K. Pradhan, R. Thomas, B. Natesan and R. S. Katiyar, *Solid State Ionics* **179** (19-20), 689-696 (2008).

28. M. J. Panzer and C. D. Frisbie, *Advanced Materials* **20** (16), 3177-3180 (2008).
29. L. Herlogsson, Y. Y. Noh, N. Zhao, X. Crispin, H. Siringhaus and M. Berggren, *Advanced Materials* **20** (24), 4708-+ (2008).
30. S. Walbran and A. A. Kornyshev, *Journal of Chemical Physics* **114** (22), 10039-10048 (2001).
31. S. Cukierman, *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics* **1757** (8), 876-885 (2006).
32. P. Choi, N. H. Jalani and R. Datta, *Journal of the Electrochemical Society* **152** (3), E123-E130 (2005).
33. Z. W. Yang, D. H. Coutinho, R. Sulfstede, K. J. Balkus and J. R. Ferraris, *Journal of Membrane Science* **313** (1-2), 86-90 (2008).
34. http://en.wikipedia.org/wiki/Polymethyl_methacrylate.
35. A. K. Jonscher, *Journal of Physics D: Applied Physics* **32** (14), R57 (1999).
36. A. K. Jonscher, *Universal relaxation law, a sequel to Dielectric relaxation in solids*. (Chelsea Dielectrics Press, London, 1996).
37. D. Fragiadakis, S. Dou, R. H. Colby and J. Runt, *The Journal of Chemical Physics* **130** (6), - (2009).
38. A. Kokorin, *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*. (InTech, 2011).
39. R. Bouchet and E. Siebert, *Solid State Ionics* **118** (3-4), 287-299 (1999).
40. N. Mizuno and M. Misono, *Chemical Reviews* **98** (1), 199-218 (1998).
41. P. Colomban, *Proton conductors : solids, membranes, and gels--materials and devices*. (Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 1992).
42. X. Qian, Z. He, Q. Wu, X. Tong, W. Yan and J. Gong, *Chinese Science Bulletin* **56** (22), 2327-2330 (2011).
43. S. Shanmugam, B. Viswanathan and T. K. Varadarajan, *Journal of Membrane Science* **275** (1-2), 105-109 (2006).
44. M. Smith and J. March, *March's advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure*, 6th ed. (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007).
45. R. He, Q. Li, G. Xiao and N. J. Bjerrum, *Journal of Membrane Science* **226** (1-2), 169-184 (2003).
46. P. Staiti, M. Minutoli and S. Hocevar, *Journal of Power Sources* **90** (2), 231-235 (2000).
47. S. H. Jeong, C. K. Song and M. Yi, *Applied Physics Letters* **94** (18), 183302 (2009).
48. K. D. Kreuer, *Chemistry of Materials* **8** (3), 610-641 (1996).
49. D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter and M. Parrinello, *Nature* **397** (6720), 601-604 (1999).
50. J. F. Nagle and H. J. Morowitz, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **75** (1), 298-302 (1978).
51. W. Binder, *Hydrogen bonded polymers*. (Springer, Berlin ; New York, 2007).
52. S. M. Haile, *Acta Materialia* **51** (19), 5981-6000 (2003).
53. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chemical Reviews* **104** (10), 4535-4585 (2004).
54. B. Smitha, S. Sridhar and A. A. Khan, *Journal of Membrane Science* **259** (1-2), 10-26 (2005).
55. O. Diat and G. Gebel, *Nat Mater* **7** (1), 13-14 (2008).

Συμπεράσματα

Στην αρχή της διατριβής περιγράφηκε μια μη-πτητική μνήμη αποθήκευσης δεδομένων που ανακοινώθηκε πρόσφατα στη βιβλιογραφία. Η μνήμη αυτή βασίζεται στη μεταφορά και παγίδευση/αποπαγίδευση πρωτονίων σε μια στοίβα δυο οργανικών (πολυμερικών) στρωμάτων που αποτελούν το διηλεκτρικό πύλης μιας διάταξης τύπου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου μονωμένης πύλης (MISFET). Την παραπάνω στοίβα συνθέτουν ένα στρώμα πρωτονικού ηλεκτρολύτη (proton conducting layer ή PCL) και ένα στρώμα παγίδευσης πρωτονίων (proton trapping layer ή PTL). Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας μιας τέτοιας επαναπρογραμματιζόμενης μνήμης, όπως για παράδειγμα οι τάσεις και χρόνοι εγγραφής (παγίδευση πρωτονίων) ή διαγραφής, (αποπαγίδευση πρωτονίων) εξαρτώνται άμεσα από τις ηλεκτρικές ιδιότητες (αγωγιμότητα, ευκινησία των πρωτονίων) του ηλεκτρολυτικού στρώματος (PCL) που μπορούν να επηρεάζονται από τις συνθήκες παρασκευής και μετρήσεων, καθώς και από την ίδια τη διάταξη όπου ενσωματώνεται ο ηλεκτρολύτης για τη μελέτη του. Είναι σημαντικό να τονιστεί επίσης ότι η επιλογή ενός ηλεκτρολύτη υπαγορεύεται όχι μόνο από τις ηλεκτρικές και δομικές (πχ. πάχος, συγκέντρωση φορέων φορτίου) ιδιότητές του, που θα καθορίζουν σε ένα μεγάλο βαθμό την μελλοντική επίδοση της διάταξης μνήμης αλλά και από παραμέτρους κατασκευής, συμβατότητας (πχ. με το στρώμα PTL) και ενσωμάτωσής του στη διάταξη.

Με τα παραπάνω τονίζουμε την πολυπλοκότητα που συνοδεύει την επιλογή και τη μελέτη ενός "λειτουργικού" ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου απαιτείται να ληφθεί υπόψη ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων τα οποία μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της χρήσης διαφόρων ηλεκτρικών και δομικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Είναι γεγονός ότι οι διάφορες θεωρητικές και πειραματικές προσεγγίσεις που συνοδεύουν μια τέτοια μελέτη δεν περιορίζονται σε ένα συγκεκριμένο υλικό αλλά μπορούν να βοηθήσουν στο χαρακτηρισμό και στη κατανόηση άλλων ηλεκτρολυτικών συστημάτων (πχ., κελιών υδρογόνου, νευρωνικών συστημάτων) όπως αναφέρεται στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής. Σε αυτό περιγράφονται εν συντομία οι βασικές ανόργανες και οργανικές τεχνολογίες και διατάξεις μνήμης που έχουν αναπτυχθεί καθώς και οι βασικότερες εφαρμογές ηλεκτροχημικών φαινομένων και φαινομένων ιοντικής αγωγιμότητας.

Για την περαιτέρω κατανόηση και ανάπτυξη τεχνολογικών εφαρμογών οι οποίες βασίζονται σε ηλεκτροχημικά φαινόμενα, απαιτείται ένα θεωρητικό υπόβαθρο που περιλαμβάνει τα διεπιφανειακά φαινόμενα ενός συστήματος μετάλλου/ηλεκτρολύτη και τους μηχανισμούς ιοντικής αγωγιμότητας οι οποίοι συναντώνται σε έναν αμορφο πολυμερικό ηλεκτρολύτη. Στο κεφάλαιο 2, αναφέρονται τα βασικά μοντέλα περιγραφής της διεπιφανειακής χωρητικότητας (electric double-layer capacitance ή EDL capacitance) ενός συστήματος μετάλλου/ηλεκτρολύτη (μοντέλα Helmholtz, Gouy-Chapmann και Stern). Στο ίδιο κεφάλαιο περιγράφονται οι μηχανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση μακροσκοπικών φαινομένων μεταφοράς σε έναν άμορφο πολυμερικό ηλεκτρολύτη, άρα και για την ύπαρξη φαινομένων ιοντικής αγωγιμότητας (μηχανισμός Grotthuss και vehicular). Μια ποιοτική εικόνα των μηχανισμών αναπήδησης (hopping) ιόντων του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* (το οποίο είναι το στρώμα *PCL*), δίνεται επίσης και στο πλαίσιο αντιδράσεων οξέος/βάσης και της θεωρίας ελεύθερου όγκου. Αυτό το πλαίσιο περιγραφής είναι δυνατόν να δώσει μια εικόνα των πιθανότερων χαρακτηριστικών χημικών ομάδων στις οποίες λαμβάνει χώρα ένα συμβάν υπερπήδησης των ιόντων.

Το κεφάλαιο 3, εστιάστηκε στην περιγραφή των μεθόδων χαρακτηρισμού (ηλεκτρικού και δομικού) που υιοθετήθηκαν ή αναπτύχθηκαν προκειμένου να χαρακτηριστούν οι ηλεκτρολυτικές διατάξεις που κατασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια της διατριβής. Βασικό εργαλείο μελέτης των φαινομένων μεταφοράς και των διεπιφανειακών φαινομένων που συναντώνται σε ηλεκτρολυτικά συστήματα, αποτελούν διάφορες μέθοδους ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, όπως είναι η διηλεκτρική φασματοσκοπία στο χώρο των συχνοτήτων (FDDS) και των χρόνων (TDDS), οι βασικές αρχές της οποίας αναπτύσσονται στο κεφάλαιο αυτό. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία παρέχει πλήθος πληροφοριών όσον αφορά τη διηλεκτρική απόκριση ενός ηλεκτρολύτη συναρτήσει της συχνότητας με την οποία αυτός διεγείρεται (ηλεκτρικά). Επίσης, περιγράφονται οι ηλεκτρικές μετρήσεις Χωρητικότητας-Τάσης (*C-V*), μέσω των οποίων ανιχνεύονται τα φαινόμενα υστέρησης ενός ηλεκτρολυτικού πυκνωτή. Στο ίδιο κεφάλαιο, κατασκευάζονται στοιχειώδη μοντέλα απόκρισης των φαινομένων μεταφοράς και πόλωσης ηλεκτροδίου ενός ηλεκτρολύτη. Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι ηλεκτρικές μετρήσεις δεν παρέχουν αποκλειστικά πληροφορίες των φαινομένων μεταφοράς ενός ηλεκτρολύτη, αλλά αποτελούν και το σύνδεσμο ανάμεσα στις περίπλοκες διεργασίες κατασκευής μιας ηλεκτρολυτικής διάταξης και στην συνολική συμπεριφοράς της. Οι διεργασίες που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή των διαφόρων διατάξεων αναφέρονται στο τέλος του κεφαλαίου.

Βασικό αντικείμενο του κεφαλαίου 4, αποτελεί η εκτενής μελέτη του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* πάχους *d* στην περιοχή της νανοκλίμακας (*d*~300 nm) με αναλογία βαρών 1/1 w/w. Ο ηλεκτρολύτης αυτός αποτελείται από πολυμερική μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (*PMMA*), νοθευμένη με ισχυρά όξινα μόρια ετεροπολυοξέων (*POM* ή *H₃[PW₁₂O₄₀]*). Προκειμένου να μελετηθεί ο ηλεκτρολύτης

POM/PMMA, κατασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές τύπου *MEOS*, *MEOM* και *MEM* με ενεργό στρώμα αυτό του *POM/PMMA*. Αρχικά αποδείχθηκε πειραματικά μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων, ότι το σύνθετο υμένιο του *POM/PMMA* λειτουργεί σαν ένα πρωτονικός ηλεκτρολύτης. Η ύπαρξη της πρωτονικής αγωγιμότητας στηρίχθηκε στην ευαισθησία που παρουσιάζουν τα υμένια αυτά κατά την έκθεσή τους σε περιβάλλον υγρασίας. Η υπόθεση για ύπαρξη της πρωτονικής αγωγιμότητας ενισχύθηκε και από τη δομή των μορίων *POM*. Τα μόρια *POM* ανήκουν στην κατηγορία των εξαιρετικά ισχυρών οξέων και είναι ικανά μέσω της διάστασης τους να παρέχουν ευκίνητα ιόντα H^+ . Λόγω της μακροσκοπικής αυτής κίνησης των ευκίνητων ιόντων H^+ από και προς τα ηλεκτρόδια μιας διάταξης, παρατηρούνται τα φαινόμενα υστέρησης της χαρακτηριστικής *C-V* του πυκνωτή *MEOS* για κυκλική σάρωση των τάσεων. Η μελέτη των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς και πόλωσης ηλεκτροδίου του ηλεκτρολύτη *POM/PMMA* έγινε κυρίως μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε διατάξεις ηλεκτρολυτικών πυκνωτών (και σε αντίστοιχες διατάξεις αναφοράς). Πιο συγκεκριμένα, έγινε η μελέτη του ηλεκτρολύτη μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων (10 μHz – 1 Hz), όπως επίσης και σε αυτό των συχνοτήτων (10 mHz – 1 MHz). Η περιοχή συχνοτήτων που καλύπτει η φασματοσκοπία στο χώρο των χρόνων είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, διότι στην περιοχή αυτή παρατηρούνται τα φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροδίου και για τον λόγο αυτό παρέχονται πληροφορίες για τη μακροσκοπική μετακίνηση των ιόντων προς τα ηλεκτρόδια. Στο κεφάλαιο αυτό εφαρμόστηκαν οι αρχές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, χρησιμοποιώντας ένα ‘διηλεκτρικό κελί’ μέτρησης τύπου *MEOM*. Αναγνωρίστηκε ότι οι διατάξεις *MEOM* περιορίζουν το ηλεκτρονικό ρεύμα διαρροής σε σχέση με τις κλασικές διατάξεις διηλεκτρικού κελίου, τύπου *MEM*. Ο περιορισμός αυτός οφείλεται στο λεπτό στρώμα οξειδίου SiO_2 (3.5 – 10 nm) των δομών *MEOM*. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για την κατανόηση των ιοντικών φαινομένων μεταφοράς είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των ηλεκτρονικών φαινομένων αγωγιμότητας από τα φαινόμενα ιοντικής πόλωσης. Οι διατάξεις *MEOM* μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, για περιπτώσεις όπου το ηλεκτρονικό ρεύμα διαρροής της διάταξης επικαλύπτει, συνήθως μερικώς την πραγματική μέτρηση. Για παράδειγμα κατά τη μελέτη διεπιφανειακών φαινομένων (σε χαμηλές συχνότητες ή αντίστοιχα σε μεγάλους χρόνους), παρατηρούνται τέτοιου είδους φαινόμενα. Βέβαια οι διατάξεις *MEOM* εισάγουν παρασιτικά φαινόμενα (κυρίως λόγω ύπαρξης του λεπτού οξειδίου) τα οποία μελετήθηκαν, ενώ αναζητήθηκαν και τρόποι αφαίρεσης τους από την πραγματική μέτρηση. Από τις μετρήσεις στο χώρο των χρόνων προέκυψε ότι η διάταξη *MEOM* είναι ένα γραμμικό σύστημα άρα επιτρέπει τη μετάβαση από τον ένα χώρο στον άλλο, με τις δυο μεθόδους να παράγουν παρόμοια αποτελέσματα (π.χ. στη διηλεκτρική συνάρτηση $\tilde{\chi}(f)$ και $\tilde{\varepsilon}(f)$) μέσω αναλυτικού ή διακριτού μετασχηματισμού Fourier. Επίσης, ερευνήθηκαν οι συνθήκες απόκλισης από τη γραμμικότητα αυτή (π.χ. συμμετρικότητα ηλεκτροδίων, ρεύμα διαρροής διαμέσου της διάταξης, φαινόμενα μνήμης του διηλεκτρικού). Παρακολουθώντας την ολίσθηση

κατάλληλων διηλεκτρικών συναρτήσεων του ηλεκτρολύτη (π.χ. $\chi''(f)$) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατασκευάστηκαν διαγράμματα Arrhenius και προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης κατά Arrhenius ($E_a \sim 1$ eV). Από την τιμή της E_a κατασκευάστηκε ένα διάγραμμα με τους πιθανότερους μηχανισμούς πρωτονικής αγωγιμότητας. Τα φαινόμενα υστέρησης είναι εξίσου ευαίσθητα κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε μια μέτρηση C-V. Έτσι η υστέρηση των χαρακτηριστικών C-V, εξαφανίζεται με μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης (300 K – 330 K). Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην αύξηση της θερμικής ενέργειας των ιοντικών φορέων αγωγιμότητας, με την αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης. Ο ηλεκτρολύτης μελετήθηκε και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτή του δωματίου. Συνδυασμένες μετρήσεις TSDC και C-V, φανέρωσαν ότι τα φαινόμενα ιοντικής κίνησης είναι ανιχνεύσιμα σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες ($T > 250$ K), ενώ ‘παγώνουν’ σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μέσω ανάλυσης των μετρήσεων I-V, η πόλωση του ηλεκτρολύτη μοντελοποιήθηκε σαν ένα ελατήριο σταθεράς επαναφοράς K_{eff} , με την K_{eff} να εκφράζει τη δυσκολία πόλωσης του ηλεκτρολύτη μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Στο κεφάλαιο 5, έγινε μια σειρά πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης που έχει στα διεπιφανειακά φαινόμενα και φαινόμενα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη POM/PMMA, η μεταβολή φυσικοχημικών παραμέτρων του όπως το πάχος του, η συγκέντρωση των όξινων μορίων POM μέσα στη μήτρα του PMMA και το ποσό απορρόφησης υγρασίας του ηλεκτρολύτη από το περιβάλλον.

Στο τμήμα 5.1 αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του πάχους του υμενίου POM/PMMA στα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς. Παρουσιάστηκαν διάφορες εκφράσεις του διηλεκτρικού φάσματος (ϵ' , ϵ'' , \tilde{M} , $d^2\epsilon'/df^2$) για ηλεκτρολύτη πάχους στη περιοχή της μικροκλίμακας ($d \sim 8$ μm). Από τις εκφράσεις του διηλεκτρικού φάσματος, είναι διακριτά διαφορά μεγέθη τα οποία χαρακτηρίζουν τα φαινόμενα διεπιφανειακά φαινόμενα και τα μεταφοράς του ηλεκτρολύτη (π.χ. χαρακτηριστικές συχνότητες f_E , f_{ON} , f_{MAX} , DC ιοντική αγωγιμότητα σ_{DC} , και διηλεκτρικές σταθερές ϵ_0 , ϵ_{inf}). Επίσης περιγράφηκε μια νέα έκφραση της αγωγιμότητας σ_{DC} , η οποία μπορεί να εφαρμοστεί με ευκολία να εφαρμοστεί σε μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας προκειμένου να προσδιοριστεί η σ_{DC} . Από τις μετρήσεις διαφόρων εκφράσεων του διηλεκτρικού φάσματος (π.χ. $\tilde{\chi}$, $\tilde{\epsilon}$) κατασκευάστηκαν καθολικές καμπύλες (master curves) και παρατήθηκε το φαινόμενο TTS (Time-Temperature-Superposition), το οποίο συναντάται σε μεγάλο εύρος άμορφων υλικών. Άμεση συνέπεια του TTS, είναι η ισχύς της εμπειρικής αναλογίας ανάμεσα στα μεγέθη f_{MAX} , f_{ON} , f_E , σ_{DC} . Η αναλογία αυτή υπονοεί ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε από τα μεγέθη αυτά, για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Έτσι καταλήγει κανείς σε όμοιες τιμές της E_a , χρησιμοποιώντας μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας τόσο στο χώρο των χρόνων όσο και σε αυτό των συχνοτήτων. Η θερμική ανόπτηση των πυκνωτών πριν από κάθε κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius είναι κρίσιμης σημασίας, διότι με τον τρόπο αυτόν αφαιρείται η υγρασία από τον ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα

η σταδιακή αφαίρεση υγρασίας, αυξάνοντας τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια μιας σειράς μετρήσεων, ενδέχεται να αλλοιώσει ένα διάγραμμα Arrhenius οδηγώντας στην εξαγωγή λανθασμένων συμπερασμάτων. Επιπλέον έγινε επιτυχής προσαρμογή εμπέδισης ισοδύναμων κυκλωμάτων χρησιμοποιώντας κλασικά (R , C) και μη γραμμικά κυκλωματικά στοιχεία (CPE , ρ_{KWW}) και έγινε ένας συσχετισμός ανάμεσα στην απόκριση $\tilde{\sigma}$ του ηλεκτρολύτη και τη χρονική κατανομή του στοιχείου ρ_{KWW} . Στη συνέχεια έγινε μια σύγκριση ανάμεσα σε δυο ακραίες περιπτώσεις πάχους d , στη μικροκλίμακα ($d \sim 8 \mu\text{m}$) και στη νανοκλίμακα ($d \sim 300 \text{ nm}$). Η βασική διαφορά ανάμεσα στις δυο αυτές περιπτώσεις είναι ο περιορισμός της περιοχής συχνοτήτων που εμφανίζεται η DC αγωγιμότητα, από τα διεπιφανειακά φαινόμενα για πάχη d στη νανοκλίμακα. Ωστόσο, στις δυο αυτές περιπτώσεις πάχους η τιμή της σ_{DC} παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Στη συνέχεια του τμήματος 5.1 έγινε μια εκτενής μελέτη του πάχους d στην περιοχή της νανοκλίμακας ($50 \text{ nm} < d < 800 \text{ nm}$). Μελετώντας τις χαρακτηριστικές $C-V$ για διαφορετικά πάχη του ηλεκτρολύτη βρέθηκε πως η υστέρηση των $C-V$, αυξάνεται φαινομενολογικά με την αύξηση του πάχους του υμενίου $POM/PMMA$. Η επίδραση του πάχους του ηλεκτρολύτη μελετήθηκε και μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, από τις οποίες βρέθηκε ότι η χρονική απόκριση πόλωσης ηλεκτροδίου του ηλεκτρολύτη αυξάνει με την αύξηση του πάχους του (για $d > 100 \text{ nm}$). Αυτό που παρατηρείται με τη μείωση του πάχους d ηλεκτρολύτη, είναι η φαινομενολογική μείωση (κατά δυο με τρεις τάξεις μεγέθους) της αγωγιμότητας σ_{DC} ($10^{-9} - 10^{-11} \text{ S/cm}$) και της ευκινησία μ ($10^{-7} - 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{Sec}^{-1}$) των φορέων αγωγιμότητας για $d < 200 \text{ nm}$. Ο περιορισμός της σ_{DC} , έγινε αντιληπτός από τον υπολογισμό του ποσοστού ($=100 \cdot (2\lambda/d)$) στο οποίο παρατηρείται η συσσώρευση ιόντων στις διεπιφάνειες του ηλεκτρολύτη. Καθώς μειώνεται το πάχος του ηλεκτρολύτη το ποσοστό αυτό αυξάνει (για $d \sim 700 \text{ nm}$ $d \gg 2\lambda$, ενώ για $d \sim 60 \text{ nm}$ $d \sim 4\lambda$), με αποτέλεσμα τα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας του κυρίως όγκου του ηλεκτρολύτη να περιορίζονται από αυτά της πόλωσης του ηλεκτροδίου. Ταυτόχρονα περιγράφηκαν εναλλακτικές σχέσεις προσδιορισμού του μήκους συσσώρευσης λ των ιόντων, πέρα από την κλασσική σχέση λ της θεωρίας των ηλεκτρολυτών. Μια έμμεση ένδειξη του φαινομένου αυτού αποτέλεσε η σύγκριση ανάμεσα στις δυο ακραίες περιπτώσεις πάχους, στη μικροκλίμακα ($d \sim 8 \mu\text{m}$) και νανοκλίμακα ($d \sim 300 \text{ nm}$), που αναφέρθηκε παραπάνω. Θα πρέπει να τονιστεί ότι αποκλείστηκε το ενδεχόμενο ύπαρξης του περιορισμού της σ_{DC} λόγω μεταβολής του ευκινήτου ιοντικού φορτίου, διότι αυτό παραμένει σταθερό και ανεξάρτητο του πάχους του ηλεκτρολύτη. Από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων συναρτήσεως της θερμοκρασίας, προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε πάχος ηλεκτρολύτη. Η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται ελαφρώς ($\sim 15\%$ αύξηση) καθώς αυξάνεται το πάχος του ηλεκτρολύτη μέχρι το πάχος των 730 nm (όπου και αποκτά την σταθερή τιμή αναφοράς $E_a \sim 1 \text{ eV}$). Η μικρή αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης με την αύξηση του πάχους, αποδόθηκε στο ίδιο αίτιο στο οποίο οφείλεται και η μείωση της αγωγιμότητας σ_{DC} για πάχη ηλεκτρολύτη $d < 200 \text{ nm}$. Τέλος από την ανάλυση των χαρακτηριστικών $I-V$, υπολογίστηκαν τα μεγέθη K_{eff} (ενεργός σταθερά ελατηρίου) και η διπολική ροπή συναρτήσεως της εφαρμοζόμενης τάσης για κάθε

πάχος ηλεκτρολύτη. Η ενεργός σταθερά του ελατηρίου K_{eff} , αυξάνεται με τη μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη. Η αύξηση της K_{eff} με τη μείωση του πάχους του υμενίου, φανερώνει ότι το μακροσκοπικό δίπολο που δημιουργείται με την εφαρμογή της εξωτερικής τάσης αναπτύσσεται με μεγαλύτερη δυσκολία καθώς το πάχος του ηλεκτρολύτη μειώνεται. Η διπολική ροπή αυξάνει με την αύξηση του πάχους του ηλεκτρολύτη, κάτι που φανερώνει τον εντονότερο διαχωρισμών μεταξύ ανιόντων και κατιόντων καθώς αυξάνει το πάχος d .

Η επίδραση της συγκέντρωσης των μορίων POM (μέσα στην μήτρα του $PMMA$) στα φαινόμενα ιοντικής μεταφοράς του ηλεκτρολύτη, αποτέλεσε το αντικείμενο μελέτης του τμήματος 5.2. Αρχικά μέσω φασματοσκοπίας UV - vis επιβεβαιώθηκε η αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων POM καθώς αυξάνεται η αναλογία βαρών $POM/PMMA$ από 0.33/1 ως 2/1. Συνδυασμένες μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων και συχνοτήτων, φανέρωσαν πως καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων POM , παύουν να ανιχνεύονται τα φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροδίου. Αντίθετα με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων POM , παρατηρείται η αύξηση της συχνότητας των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου (από 0.001 έως 0.1 Hz για αύξηση της αναλογίας βάρους $POM/PMMA$ από 0.5/1 έως 2/1), άρα και η μείωση του χρόνου ο οποίος απαιτείται για τη δημιουργία των στρωμάτων EDL στις διεπιφάνειες του ηλεκτρολύτη. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων POM μέσα στη μήτρα του $PMMA$ παρατηρείται η αύξηση κατά περίπου τρεις τάξεις μεγέθους της σ_{DC} ($10^{-13} - 10^{-10}$ S/cm), όπως επίσης και της ευκινήσιας μ των φορέων ($10^{-11} - 10^{-8}$ cm²V⁻¹Sec⁻¹). Μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης κατά Arrhenius για κάθε περίπτωση συγκέντρωσης POM . Καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων POM μέσα στον ηλεκτρολύτη παρατηρείται η αύξηση της ενεργείας ενεργοποίησης μέχρι την αναλογία βαρών 0.5/1 w/w $POM/PMMA$. Από την αύξηση αυτή της E_a , περιγράφεται ένα ποιοτικό μοντέλο των μηχανισμών ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη $POM/PMMA$.

Στο τελευταίο τμήμα του κεφαλαίου 5 (τμήμα 5.3) μελετήθηκε η επίδραση της υγρασίας στα φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρολυτικών πυκνωτών. Η μελέτη αυτή έγινε εκθέτοντας έναν αρχικά 'ξηρό' ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Κατά την έκθεση του ηλεκτρολύτη σε περιβάλλον υγρασίας, απορροφάται υγρασία από αυτόν και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση των φαινομένων ιοντικής μεταφοράς του. Το γεγονός αυτό ανιχνεύεται έμμεσα μέσω της υστέρησης των χαρακτηριστικών $C-V$. Καθώς αυξάνει ο χρόνος έκθεσης του ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον υγρασίας, μειώνεται το παράθυρο της υστέρησης των χαρακτηριστικών $C-V$. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στη μείωση του χρόνου απόκρισης του ηλεκτρολύτη συγκριτικά με το χρόνο μέτρησης μιας $C-V$, καθώς αυξάνει ο χρόνος έκθεσης στο περιβάλλον υγρασίας. Στη συνέχεια έγινε μια μελέτη της επίδρασης της υγρασίας για υμένα του ηλεκτρολύτη

POM/PMMA με διαφορετικές συγκεντρώσεις *POM* μέσα στην πολυμερική μήτρα του *PMMA*. Δεδομένης της υδροφιλικότητας των μορίων *POM*, βρέθηκε ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση των μορίων *POM* μέσα στο υμένιο, αυξάνεται ταυτόχρονα και η υδροφιλικότητα του ηλεκτρολύτη. Επίσης έγινε μια προσπάθεια προστασίας των πυκνωτών *MEOS* από την υγρασία του περιβάλλοντος, μέσω κατάλληλων πολυμερικών υμενίων προστασίας. Βρέθηκε πως τα προστατευτικά αυτά υμένια παρέχουν προσωρινή προστασία από την υγρασία του περιβάλλοντος. Ωστόσο, ο έλεγχος της υγρασίας, ιδιαίτερα για τις ανάγκες χρονοβόρων ηλεκτρικών μετρήσεων επιτυγχάνεται μέσω σταθερής ροής N_2 , στην επιφάνεια της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Μέσω μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χώρο των χρόνων συναρτήσει της θερμοκρασίας, προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης αρχικά ‘ξηρών’ ηλεκτρολυτικών υμενίων συναρτήσει του χρόνου παραμονής τους σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας. Από τον υπολογισμό αυτόν, βρέθηκε πως καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στο περιβάλλον υγρασίας, η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται, άρα μειώνεται ο ενεργειακός φραγμός για ένα συμβάν αναπήδησης (hopping) ενός πρωτονίου. Η μείωση αυτή αποδόθηκε στην ενίσχυση του δικτύου των δεσμών υδρογόνου του ηλεκτρολύτη με την αύξηση του επιπέδου υγρασίας του. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η αύξηση τόσο της αγωγιμότητας σ_{DC} όσο και της ευκινησίας μ , του ‘ξηρού’ ($\sigma_{DC} \sim 10^{-13}$ S/cm, $\mu \sim 10^{-11}$ cm²V⁻¹sec⁻¹) σε σχέση με τον ‘υγρό’ ηλεκτρολύτη ($\sigma_{DC} \sim 10^{-9}$ S/cm, $\mu \sim 10^{-7}$ cm²V⁻¹sec⁻¹).

Ανακεφαλαιώνοντας, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν οι μηχανισμοί πόλωσης και ιοντικής αγωγιμότητας του σύνθετου πολυμερικού ηλεκτρολύτη *POM/PMMA*. Για τις ανάγκες αυτής της μελέτης, κατανοήθηκαν σε βάθος υπάρχουσες και αναπτύχθηκαν νέες μέθοδοι ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των ηλεκτρολυτικών διατάξεων που κατασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια της διατριβής. Ταυτόχρονα, έγινε ο συσχετισμός των φαινομένων πόλωσης και αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, με τα φαινόμενα υστέρησης του. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκπόνηση της διατριβής ερμηνεύουν μεγάλο πλήθος φαινομένων μεταφοράς, της γενικότερης οικογένειας των άμορφων ηλεκτρολυτών, λόγω της καθολικής συμπεριφοράς που παρουσιάζει η διηλεκτρική τους απόκριση. Τέλος, οι πειραματικές μέθοδοι που υιοθετήθηκαν, αποτελούν εξαιρετικά χρήσιμα εργαλεία για τη μελέτη και ανάπτυξη οργανικών ηλεκτρολυτών, οι οποίοι συναντώνται σε διάφορες σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές όπως είναι οι ‘ιοντικές’ διατάξεις (μνήμες μεταφοράς και παγίδευσης ιόντων, ηλεκτρολυτικά και ηλεκτροχημικά τρανζίστορ, ηλεκτροχρωμικά κελιά, βιοαισθητήρες κτλ) και εφαρμογές ενέργειας (κυψέλες καυσίμου, πολυμερικές μπαταρίες λιθίου κτλ). Εκτός από τις τεχνολογικές εφαρμογές, τα εργαλεία αυτά είναι εξαιρετικά χρήσιμα για την κατανόηση των μηχανισμών πόλωσης και ιοντικής αγωγιμότητας σε επίπεδο βασικής έρευνας.

