

Εισαγωγή στην Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Ευρέως Φάσματος

Γ. Χ. Ψαρράς

Τμήμα Επιστήμης των Υλικών,
Πανεπιστήμιο Πατρών,

E-mail: G.C.Psarras@upatras.gr

<http://smatlab.upatras.gr/>

Διηλεκτρικές και Ηλεκτρικές Χαλαρώσεις Υλικών

(Διηλεκτρική Φασματοσκοπία)

Η αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας – υλικών είναι θεμελιώδους σημασίας στην βασική και εφαρμοσμένη επιστήμη. Συχνά η διεργασία αυτή αναφέρεται ως «φασματοσκοπία» και περιγράφει τον τρόπο που δονήσεις, περιστροφές και ηλεκτρονικές μεταβάσεις ατόμων, μορίων ή και ολόκληρων υλικών σχετίζονται με το IR και το UV/visible φάσμα εκπομπής ή απορρόφησης.

Η όλη συζήτηση αναφέρεται σε συχνότητες μεγαλύτερες του 3×10^{11} Hz. Το ερώτημα που γεννάται είναι «τι συμβαίνει στο υπόλοιπο, $10^{-6} - 10^{11}$ Hz, φάσμα συχνοτήτων;

Την απάντηση μπορεί να δώσει η μελέτη κλασσικών φαινομένων όπως η ηλεκτρική πόλωση και αγωγιμότητα, καθώς αυτά σχετίζονται με την φυσικο-χημική δομή των υλικών και την επίδραση θερμοδυναμικών μεταβλητών.

Οι εξαρτώμενες από την συχνότητα ηλεκτρικές/διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών

Ο όρος ηλεκτρική/διηλεκτρική συμπεριφορά στην σύγχρονη επιστήμη και τεχνολογία περιλαμβάνει:

- διηλεκτρικές χαλαρώσεις οργανικών υλικών, των πολυμερών συμπεριλαμβανομένων
- ηλεκτρονική αγωγή ανόργανων και οργανικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των ημιαγωγών
- ηλεκτρική αγωγή, μέσω κίνησης ιόντων, συμβατικών ηλεκτρολυτών, πολυηλεκτρολυτών και νέων ηλεκτρολυτών, συμπεριλαμβανομένων σύνθετων αλάτων/πολυμερών
- ηλεκτρική μόνωση καλωδίων και πυκνωτών που χρησιμοποιούν πολυμερή (όπως polyethylene, polypropylene, polystyrene, polytetrafluoroethylene, polyvinyl chloride)
- πιεζοηλεκτρική, πυροηλεκτρική και σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά ανόργανων (όπως το τιτανικό βάριο) και οργανικών (όπως το polyvinylidene difluoride) υλικών
- αδιάτακτα υλικά (disordered materials)
- υλικά νανο-διαστάσεων

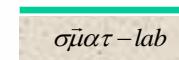
- Dielectric Spectroscopy
- Impedance Spectroscopy
- Electrical Relaxation Spectroscopy
- Dynamic Electrical Analysis

“the frequency dependent electrical/dielectric response of materials”

Measured Quantity	Symbol	Application
Impedance	$Z = R + iX$ R = Resistance X = Reactance	Conduction in ionic liquids and solids, polymer electrolytes, semiconductors
Admittance	$Y = G + iX'$ G = Conductance X' = inverse reactance	As for impedance
Permittivity	$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ ϵ' = real permittivity ϵ'' = loss factor	Dielectric relaxation in dipolar liquids, liquid crystals and solids, polymers and glass forming liquids
Dielectric Modules	$M = M' + iM''$	Electrical relaxation in ionic liquids and solids, electrolytes, molten salts, semiconductors
Electrical Conductivity	$\sigma = \sigma' + i\sigma''$ σ' = real conductivity	Conduction in ionic liquids and solids, semiconductors
Complex Propagation Coefficient at wavelength λ_0 , Complex refractive index n	$\gamma = \alpha + i\beta$ α = attenuation factor $\beta = 2\pi n'/\lambda_0$ $n = n' + i n''$	Dielectric and far infra-red absorption in dipolar liquids and solids

Table 1

Smart materials &
nanodielectrics-lab



smatlab.upatras.gr

Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Ευρέως Φάσματος

Με την τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας καταγράφονται οι μεταβολές στην μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα $\epsilon^*(\omega)$ συναρτήσει της συχνότητας (διηλεκτρική συνάρτηση).

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

Οι μεταβολές της διαπερατότητας αντανακλούν διεργασίες μοριακής χαλάρωσης και φαινόμενα μεταφοράς στο υλικό που εξαρτώνται την θερμοκρασία, τον χρόνο, την υπέρθεση ηλεκτρομαγνητικών πεδίων, την πίεση κ.α.

Εφαρμογές:

- στην μελέτη της μοριακής δυναμικής υγρών, υγρών κρυστάλλων και πολυμερών
- στην μελέτη των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου σε ημιαγωγούς, οργανικούς κρυστάλλους, κεραμικά, σύνθετα υλικά κ.α.
- στην αυτόματη καταγραφή/παρακολούθηση (σε συνθήκες πραγματικού χρόνου) χημικών αντιδράσεων ή διεργασιών πολυμερισμού
- στην μελέτη δομικών μεταβολών των υλικών όπως οι μεταβάσεις φάσεων και η διαδικασία κρυστάλλωσης
- στην μελέτη μη-γραμμικών ηλεκτρικών και οπτικών φαινομένων
- στην βιομηχανία, στις διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου, χαρακτηρισμού μονωτών και ημιαγωγών, στην ανάπτυξη αισθητήρων κλπ.

Οργανολογία:

- διηλεκτρικό κελί (πυκνωτής) στο οποίο τοποθετείται το υπό εξέταση δοκίμιο
- διάταξη που επιτρέπει την μέτρηση με ακρίβεια της εμπέδησης του κελιού-πυκνωτή για μεγάλο εύρος συχνοτήτων και τιμών της εμπέδησης
- διάταξη που επιτρέπει την επιβολή στο κελί-δείγμα ελεγχόμενων φυσικών παραμέτρων (θερμοκρασία, πίεση, DC τάση πόλωσης κλπ)
- υπολογιστή που ελέγχει την ροή των μετρήσεων, την συμβατότητα των διατάξεων και που επεξεργάζεται τα συλλεγόμενα δεδομένα



Διεργασίες Χαλάρωσης (Αποκατάστασης) στα Υλικά

Δυναμική Ηλεκτρική Ανάλυση – Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

(Dynamic Electrical Analysis – Dielectric Spectroscopy)

Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

(Dynamic Mechanical Analysis)

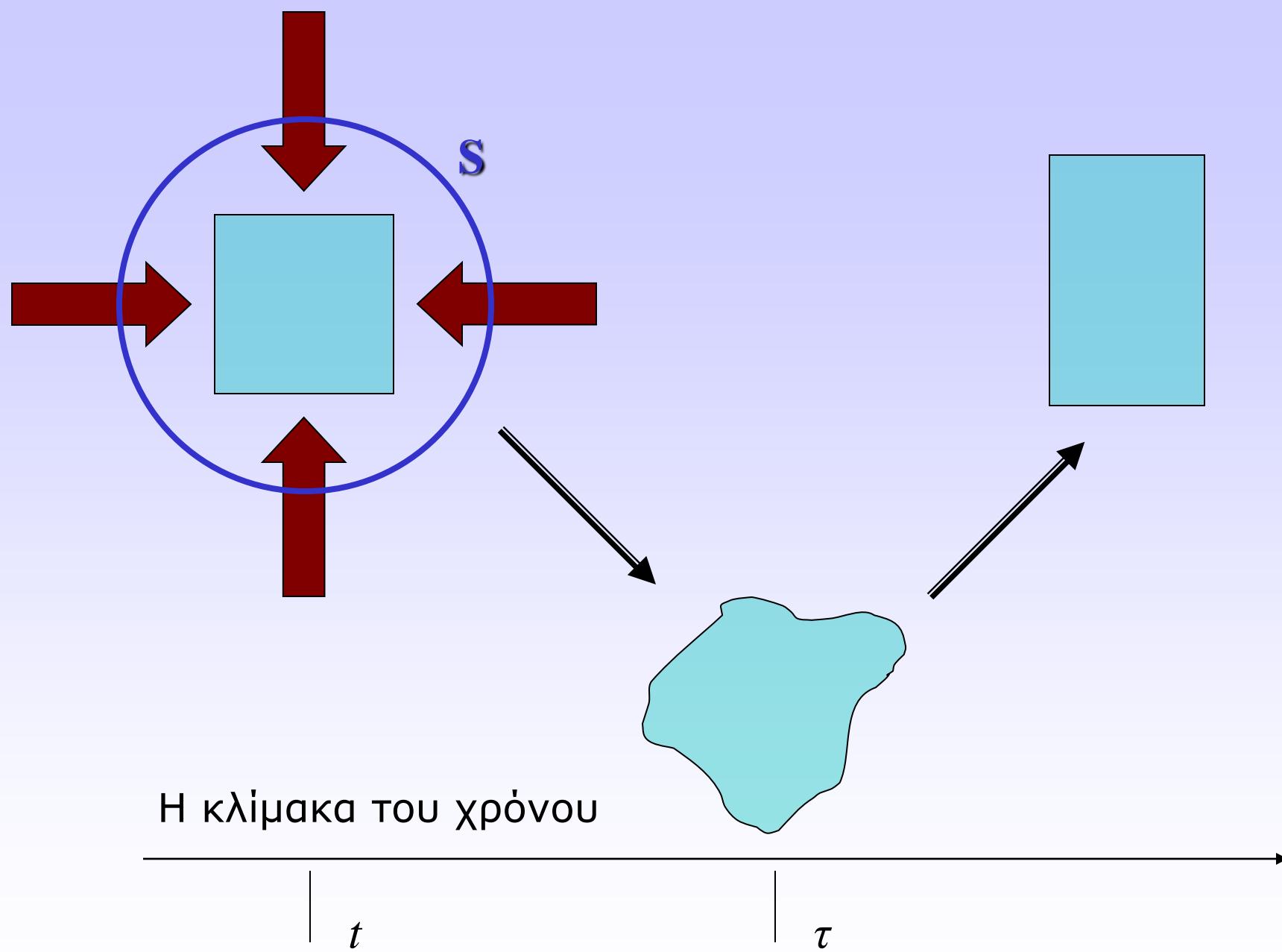
Διεργασίες χαλάρωσης παρατηρούνται σε πολλά συστήματα υλικών, όπως οι ύαλοι, τα πολυμερή, τα κεραμικά, οι υγροί κρύσταλλοι, τα σύνθετα υλικά, υλικά με ανισοτροπία και υλικά με αταξία δομής (disordered solids).

Όμως τι είναι Διεργασία Χαλάρωσης;

Ο όρος χαλάρωση (αποκατάσταση) υποδηλώνει την επιστροφή ενός συστήματος σε ισορροπία.

Και τι μπορεί κανείς να αποκομίσει μελετώντας ένα σύστημα που παρουσιάζει διεργασίες χαλάρωσης;

Τον χρόνο χαλάρωσης, την ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας, την επίδραση καταστατικών μεταβλητών (θερμοκρασία και πίεση) στην συντελούμενη διεργασία.



Η κλίμακα του χρόνου

t

τ

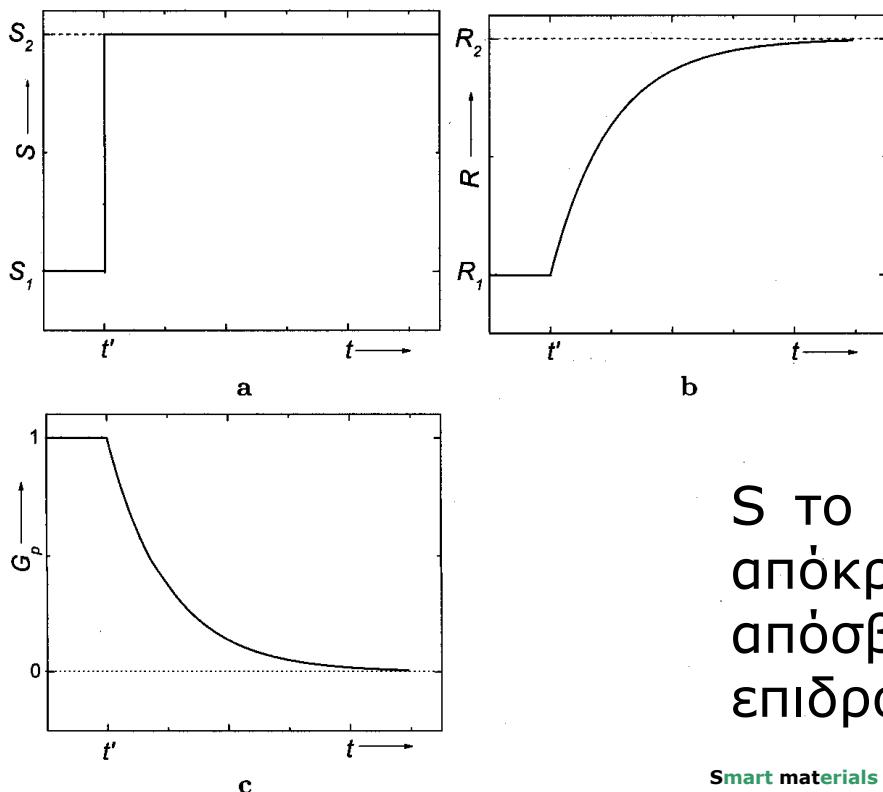


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Συναρτήσεις Χαλάρωσης: $R(t) = R_0(1 - e^{-t/\tau})$

$$R(t) = R_0 e^{-t/\tau}$$

Διεργασία Χαλάρωσης



$$F(t - t') = 0, \quad t < t'$$

$$F(t - t') = 1, \quad t > t'$$

$$S(t) = S_1 + (S_2 - S_1)F(t - t')$$

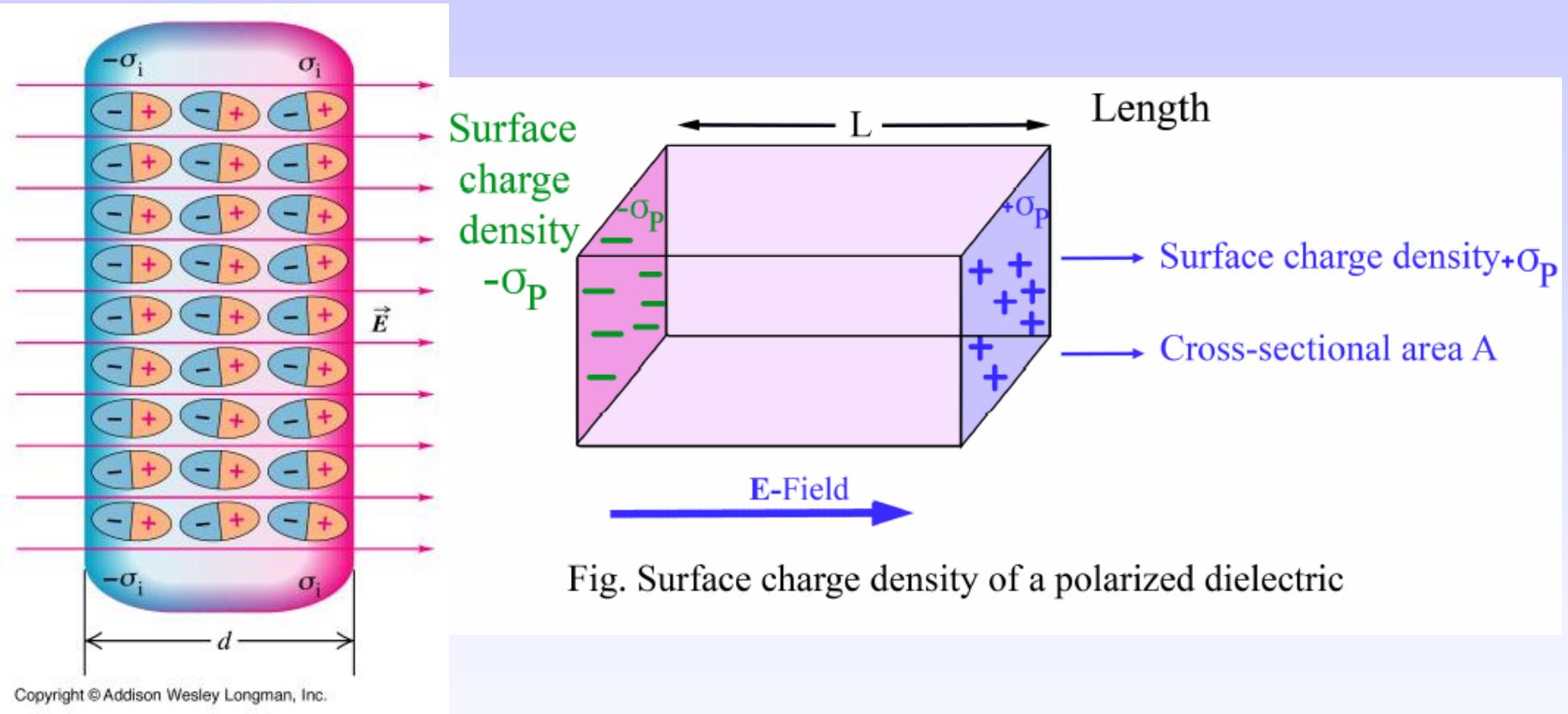
S το επιδρών αίτιο, R η συνάρτηση απόκρισης και G η συνάρτηση απόσβεσης μετά την αφαίρεση του επιδρόντος αιτίου.

Διηλεκτρικά και μονωτές:

Ένα υλικό που μπορεί να πολωθεί υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται **διηλεκτρικό**.

Τοποθετώντας ένα διηλεκτρικό στο εσωτερικό ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά του φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη. Προκύπτει συνεπώς ένας διαχωρισμός θετικών και αρνητικών φορτίων σε κάθε στοιχειώδη όγκο του υλικού, ενώ το διηλεκτρικό παραμένει συνολικά ουδέτερο.

Το φαινόμενο ονομάζεται **πόλωση** και αίρεται με την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, καθώς τα φορτία επιστρέφουν στις αρχικές τους θέσεις.



Ηλεκτρικά μεγέθη:

Η **ηλεκτρική διπολική ροπή** μ μιάς κατανομής φορτίων ορίζεται ως το διάνυσμα που ξεκινά από το κέντρο του αρνητικού φορτίου, προς το κέντρο του θετικού φορτίου:

$$\mu = q \cdot r$$

Η **ολική διπολική ροπή** ενός δείγματος είναι:

$$M = \sum_i q_i r_i$$

Η **πόλωση** P εκφράζει την διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου:

$$P = \frac{M}{V}$$

Ένταση του ηλεκτρικού πεδίου E :

$$E = \frac{F}{q}$$

Ηλεκτρική μετατόπιση D :

$$D = \epsilon_0 E + P$$

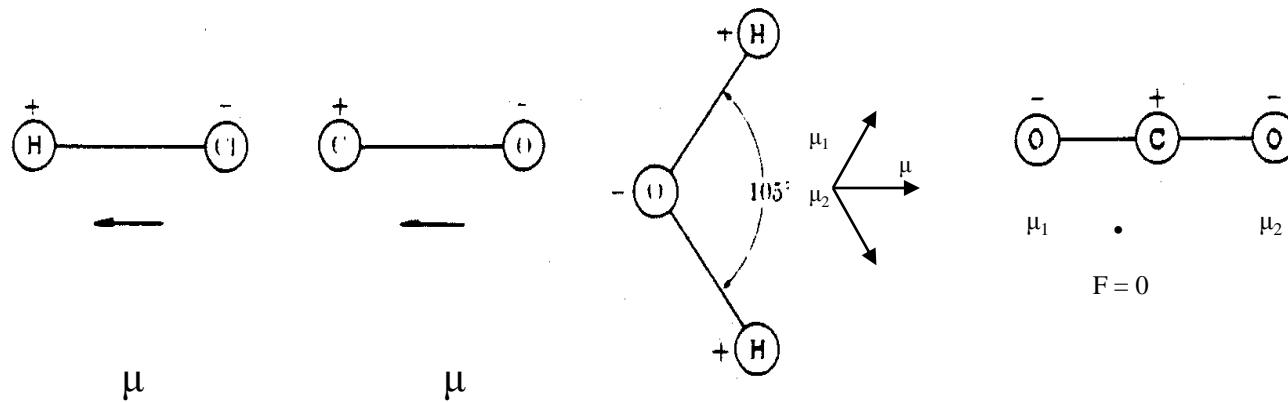
Η **διηλεκτρική σταθερά ϵ** (ή ορθότερα η στατική τιμή της ηλεκτρικής διαπερατότητας) δίνεται από την σχέση:

$$\epsilon = \frac{D}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{P}{E} = 1 + \chi$$

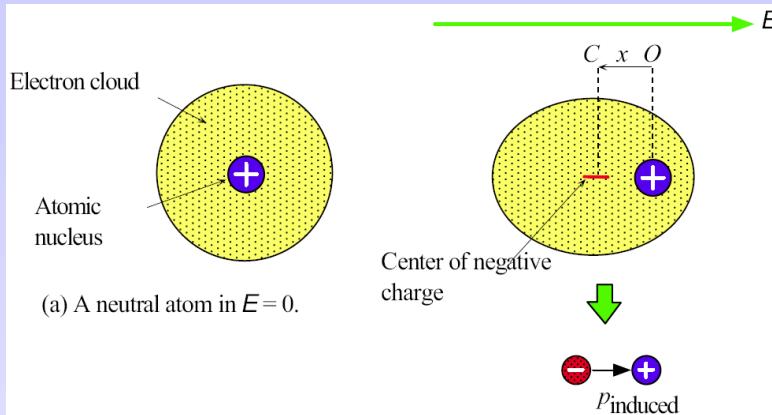
Όπου **χ είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα**. Η ηλεκτρική επιδεκτικότητα μετρά (εκφράζει) το ποσό της πόλωσης που παράγει ένα ορισμένο πεδίο.

Τα διηλεκτρικά, κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- (α) Τα **πολικά διηλεκτρικά**, τα μόρια των οποίων έχουν μόνιμη ηλεκτρική ροπή, καθώς τα «κέντρα βάρους» των θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν.
- (β) Τα **μη πολικά διηλεκτρικά**, τα μόρια των οποίων δεν έχουν μόνιμη διπολική ροπή, καθώς τα «κέντρα βάρους» των θετικών και αρνητικών φορτίων τους συμπίπτουν. Μόρια συμμετρικά διευθετημένα στο χώρο, που παρουσιάζουν γεωμετρικό κέντρο συμμετρίας είναι μη πολικά.

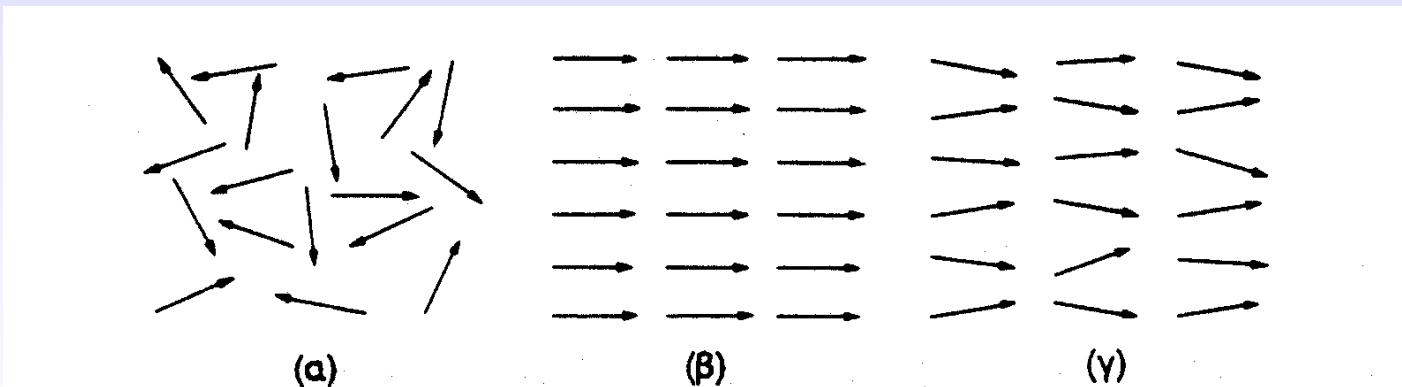


Διηλεκτρικά υλικά μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο:



Principles of Electronic Materials and Devices, S. O. Kasap, McGraw-Hill, 3rd edition, 2006.

Πόλωση ατόμου κάτω από την επίδραση εξωτερικού πεδίου.

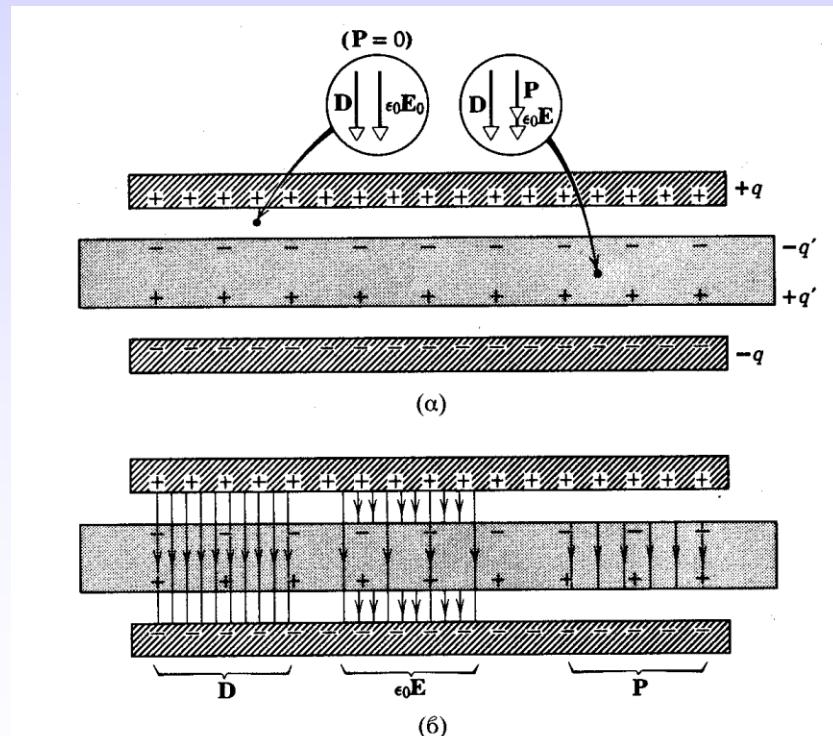


Προσανατολισμός διπόλων. (α) Απουσία πεδίου, (β) παρουσία πεδίου, χωρίς μοριακές αλληλεπιδράσεις, (γ) παρουσία πεδίου, με μοριακές αλληλεπιδράσεις.

- Η ηλεκτρική μετατόπιση \mathbf{D} σχετίζεται μόνο με τα ελεύθερα φορτία στις πλάκες του πυκνωτή.
- Η πόλωση \mathbf{P} σχετίζεται μόνο με φορτία πόλωσης.
- Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου \mathbf{E} σχετίζεται με όλα τα υπάρχοντα φορτία, είτε ελεύθερα, είτε επαγόμενα.

$$D = \epsilon \epsilon_0 E$$

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E$$



Smart materials &
nanodielectrics-lab

σματ-lab

smatlab.upatras.gr

Διηλεκτρική συμπεριφορά στις ενδιάμεσες συχνότητες.

Η μιγαδική έκφραση της ηλεκτρικής διαπερατότητας.

'Όταν ένα διηλεκτρικό υποβάλλεται σε εξωτερικό εναλλασσόμενο πεδίο η ηλεκτρική του απόκριση εξαρτάται από έναν αριθμό παραμέτρων όπως:

- το πλάτος και η συχνότητα του πεδίου
- η θερμοκρασία
- η μοριακή δομή του υλικού

Ο προσανατολισμός των μοριακών διπόλων είναι σχετικά αργή διαδικασία, συγκρινόμενη με την πόλωση λόγω φαινομένων παραμόρφωσης.

Μόνο μετά την πάροδο ικανού χρόνου, από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, θα υπάρξει σε ισορροπία η μέγιστη πόλωση στο υλικό, στην οποία θα αντιστοιχεί και η υψηλότερη παρατηρήσιμη τιμή της ηλεκτρικής διαπερατότητας (διηλεκτρική σταθερά).

- **Στατική τιμή της ηλεκτρικής διαπερατότητας**

ε_s όταν $t \rightarrow \infty$, $f \rightarrow 0$ (μέγιστη τιμή της πόλωσης)

- **Ηλεκτρική διαπερατότητα στις πολύ υψηλές συχνότητες**

ε_∞ όταν $t \rightarrow 0$, $f \rightarrow \infty$ (ελάχιστη τιμή της πόλωσης)

Η εξάρτηση από τον χρόνο των διανυσμάτων του ηλεκτρικού πεδίου E και της ηλεκτρικής μετατόπισης D , σε ένα διηλεκτρικό μέσο περιγράφεται από την διαφορική εξίσωση:

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} + D(t) = \tau \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{dE(t)}{dt} + \epsilon_0 \epsilon_s E(t)$$

Η προηγούμενη εξίσωση χρησιμοποιείται στην μελέτη της προσέγγισης κατάστασης ισορροπίας σε ένα πυκνωτή με διηλεκτρικό όταν:

- (α) το πεδίο (ή τάση στα άκρα του πυκνωτή) διατηρείται σταθερή,
- (β) η ηλεκτρική μετατόπιση διατηρείται σταθερή,
- (γ) η μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα μεταβάλλεται με την συχνότητα εξ αιτίας εξωτερικής εναλλασσόμενης τάσης.

$$\varepsilon^* = \frac{D}{\varepsilon_0 E}$$

$$D_0 \exp[i(\omega t - \delta)] = \varepsilon^* \varepsilon_0 E_0 \exp(i\omega t)$$

όπου D_0 και E_0 είναι τα πλάτη των αντίστοιχων διανυσμάτων και ε^* η μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα, που ορίζεται ως ακολούθως:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

όπου ε' το **πραγματικό μέρος της μιγαδικής διαπερατότητας** (γνωστότερο ως διηλεκτρική σταθερά) και ε'' το **φανταστικό μέρος της διαπερατότητας** που αναφέρεται ως **παράγοντας απωλειών ή δείκτης απωλειών** ή **απλώς διηλεκτρικές απώλειες** του υλικού.

$$D_0 \exp[i(\omega t - \delta)] = (\varepsilon' - i\varepsilon'')\varepsilon_0 E_0 \exp(i\omega t)$$

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta$$

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta$$

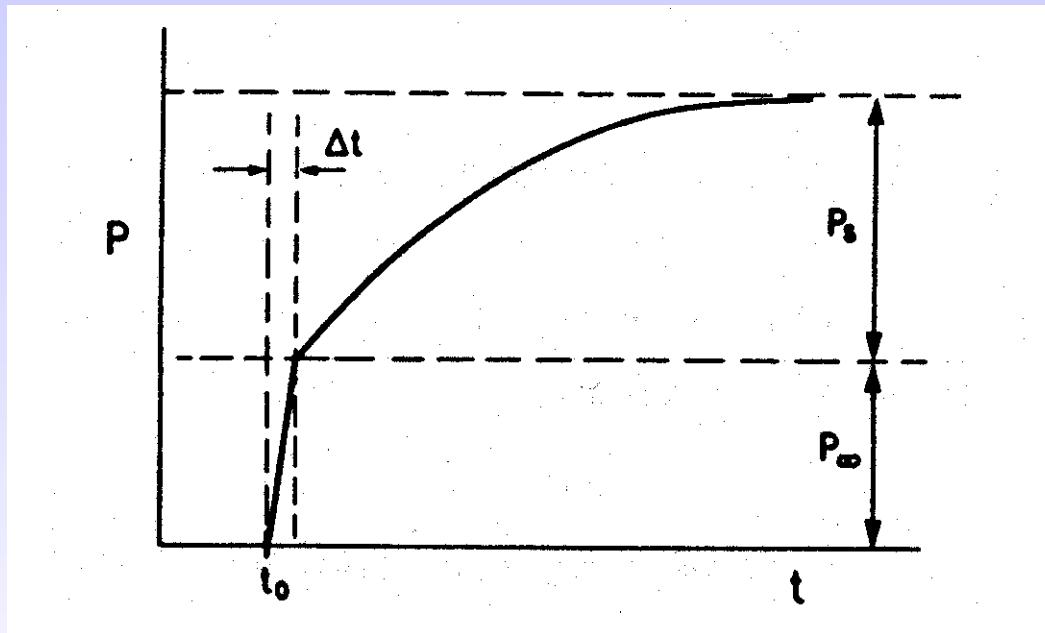
Ο **συντελεστής διασποράς** ή **εφαπτομένη των απωλειών** του διηλεκτρικού υλικού ορίζεται ως εξής:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Η φυσική σημασία του συντελεστή διασποράς μπορεί να αποδοθεί ως ο λόγος της δαπανόμενης ενέργειας προς την αποθηκευόμενη ενέργεια ανά κύκλο φόρτισης. Προφανώς, όσο μικρότερη είναι η τιμή του $\tan \delta$ ή του ε'' , τόσο περισσότερο το διηλεκτρικό υλικό πλησιάζει τις συνθήκες ενός τέλειου μονωτή.



Η ιδανική καμπύλη της πόλωσης συναρτήσει του χρόνου έχει την μορφή που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



P_s είναι η επιτυγχανόμενη τιμή κορεσμού της πόλωσης που προκαλείται από μόνιμα δίπολα ή από οποιανδήποτε άλλη μετατόπιση φορέων ελεύθερων φορτίων.

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} + D(t) = \tau \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{dE(t)}{dt} + \varepsilon_0 \varepsilon_s E(t)$$

Ας υποθέσουμε ότι στο διηλεκτρικό εφαρμόζεται χρονικά εξαρτώμενο πεδίο (εναλλασσόμενο) $E(t)$ τέτοιο ώστε:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t}$$

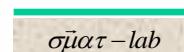
τότε το διάνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης θα είναι:

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

αντικαθιστώντας τις εκφράσεις των $E(t)$ και $D(t)$ στην διαφορική εξίσωση προκύπτει:

$$\frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty (i\omega t)}{1 + i\omega t}$$

Smart materials &
nanodielectrics-lab



smatlab.upatras.gr

$$\frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty (i\omega t)}{1 + i\omega t}$$

χρησιμοποιώντας την γνωστή σχέση

$$\varepsilon^* = \frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)}$$

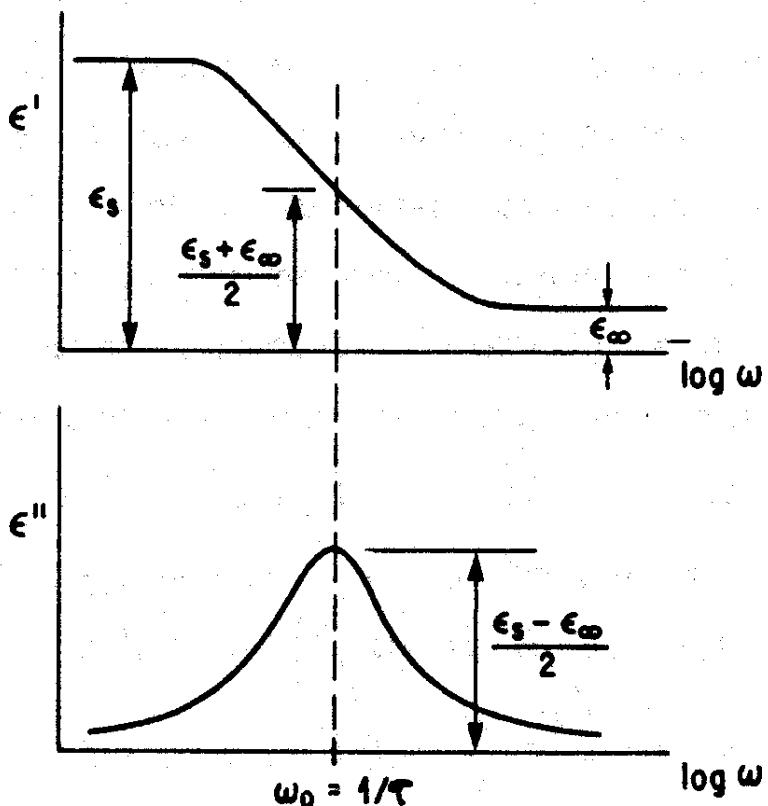
καταλήγουμε στην εξίσωση διασποράς του Debye:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$



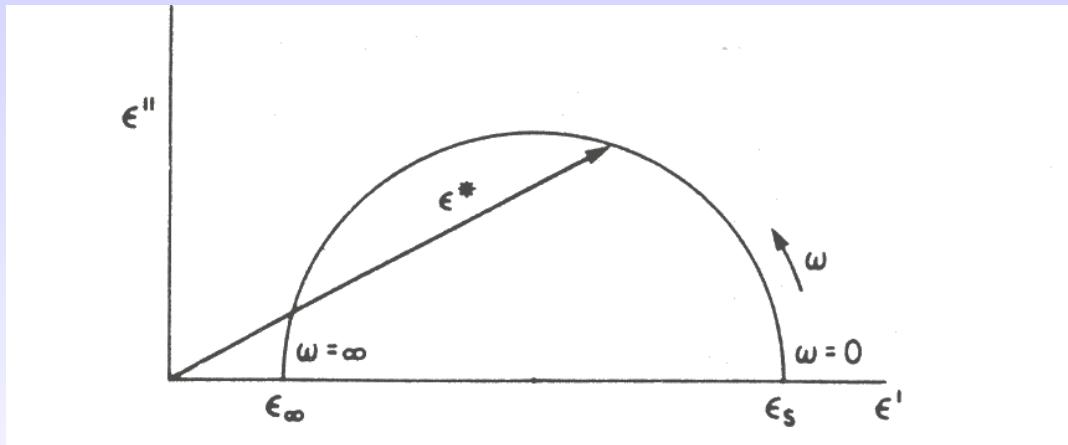
$$\omega_0 = 1/\tau$$

$$\epsilon'_{\omega_0} = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$$

$$\epsilon''_{\omega_0} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$$

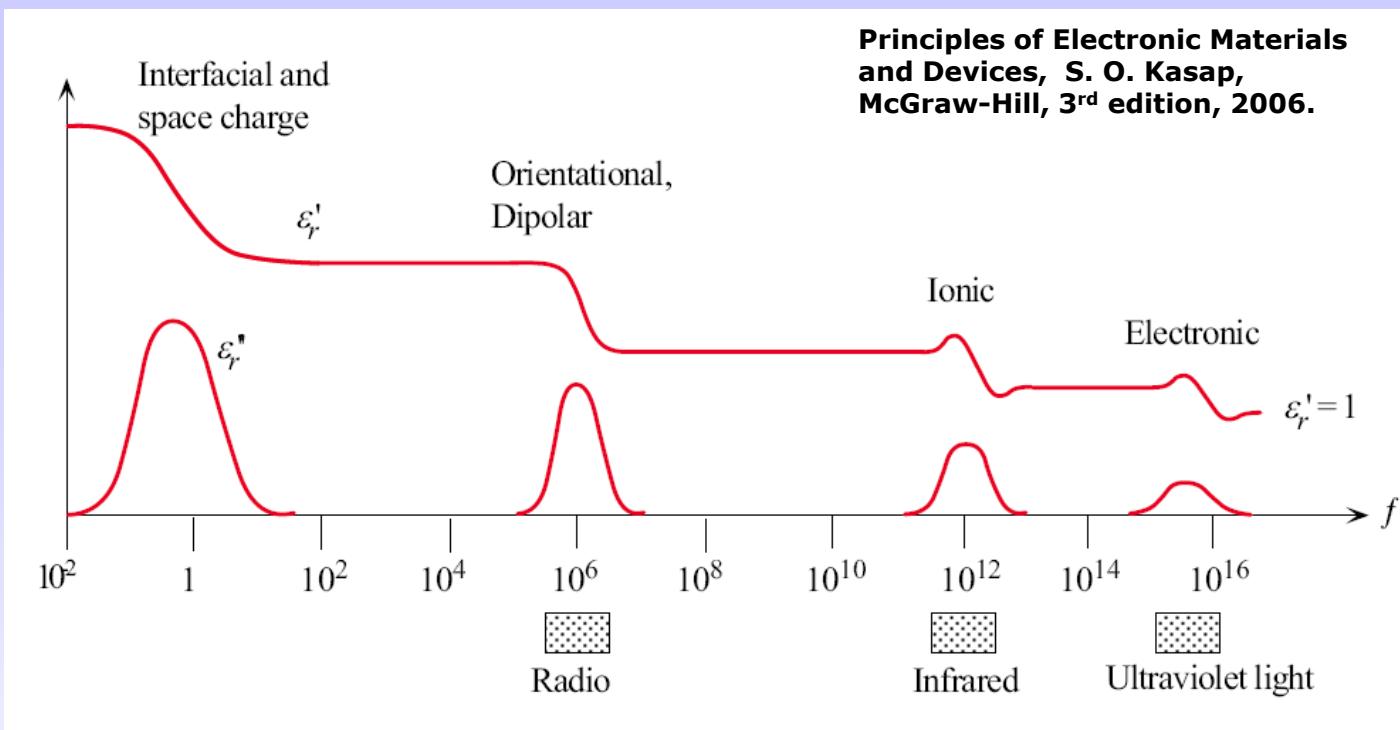
Μία άλλη μέθοδο αναπαράστασης των καμπυλών των ϵ' και ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας του πεδίου, παρέχει η γραφική παράσταση του ϵ'' συναρτήσει του ϵ' , $\epsilon'' = f(\epsilon')$.

Τα γραφήματα αυτά, που αναφέρονται ως **γραφήματα Cole-Cole** έχουν κατά προσέγγιση μορφή τόξου ημικυκλίου.



Η εξίσωση του ημικυκλίου προκύπτει από την εξίσωση διασποράς του Debye είναι:

$$(\epsilon^* - \epsilon_\infty) + i(\epsilon^* - \epsilon_\infty)\omega\tau = \epsilon_s - \epsilon_\infty$$



Οι **εξισώσεις διασποράς του Debye** περιγράφουν μία διεργασία ηλεκτρικής χαλάρωσης, που χαρακτηρίζεται από **έναν μοναδικό χρόνο χαλάρωσης**.

Σε ένα διηλεκτρικό μέσο και ιδιαίτερα σε ένα στερεό σώμα μπορούν να υφίστανται περισσότερα από ένα είδη χαλάρωσης

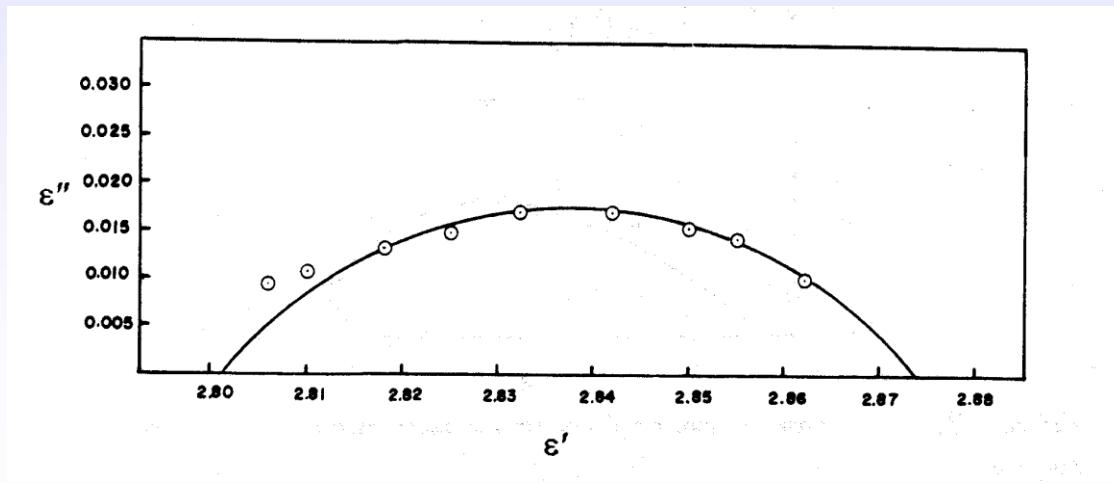
Προσέγγιση Cole-Cole:

Συμμετρική Κατανομή Χρόνων Χαλάρωσης

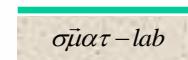
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad 0 \leq \alpha < 1, \alpha = 0 \text{ Debye}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right]}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}}$$



Smart materials &
nanodielectrics-lab



smatlab.upatras.gr

Προσέγγιση Cole-Davidson:

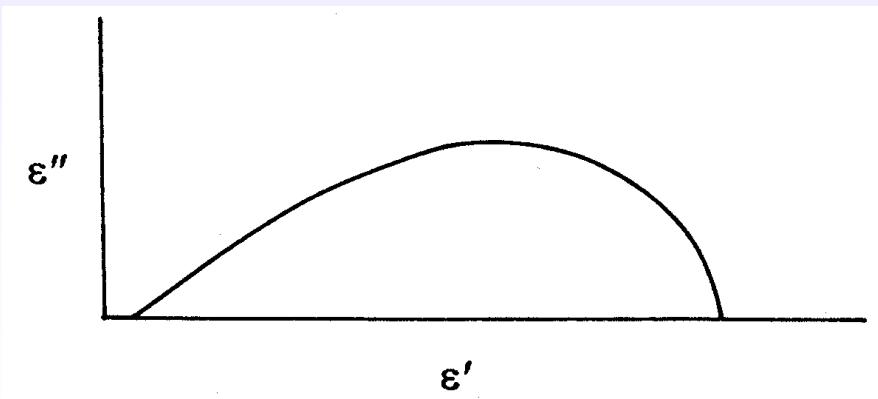
Μη Συμμετρική Κατανομή Χρόνων Χαλάρωσης

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1+i\omega\tau)^\gamma} \quad 0 < \gamma \leq 1, \gamma = 1 \text{ Debye}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos \phi)^\gamma \cos \gamma \phi \quad \varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos \phi)^\gamma \sin \gamma \phi$$

$$tg \phi = \omega \tau$$

$$\omega_{\max} \tau = tg \left(\frac{1}{\gamma+1} \cdot \frac{\pi}{2} \right)$$



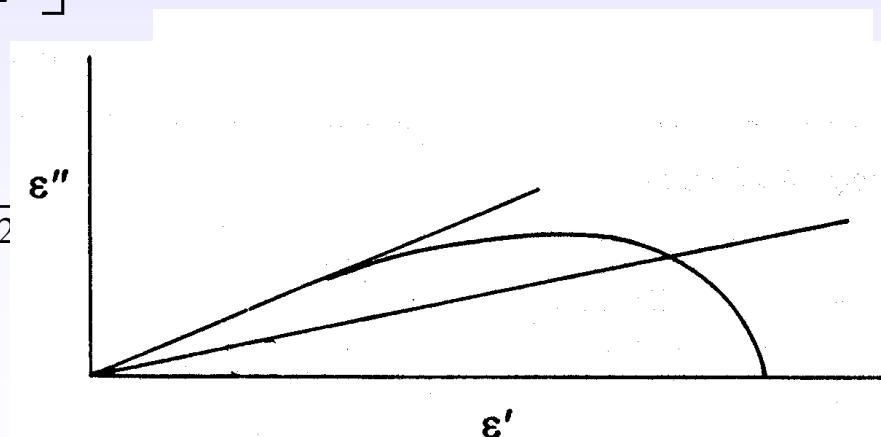
Προσέγγιση Havriliak-Negami:

Υπέρθεση Συμμετρικής και Μη Συμμετρικής Κατανομής Χρόνων Χαλάρωσης

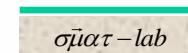
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\gamma} \quad \begin{array}{l} 0 \leq \alpha < 1, 0 < \gamma \leq 1 \\ \alpha = 0 \text{ και } \gamma = 1 \\ \Rightarrow \text{Debye} \end{array}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \gamma \phi}{\left[1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right]^{\gamma/2}}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin \gamma \phi}{\left[1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right]^{\gamma/2}}$$



Smart materials &
nanodielectrics-lab



smatlab.upatras.gr

Επίδραση της Θερμοκρασίας

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left[\frac{\Delta H}{kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta S}{R}\right]$$

Η πιο πάνω εξίσωση πολύ συχνά γράφεται ως ακολούθως:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)$$

όπου τ_0 ο χρόνος χαλάρωσης σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, θεωρούμενος πρακτικά ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και E_A η ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας ή το ύψος του φράγματος δυναμικού που υπερποδάται κατά την μετάβαση από μία θέση ισορροπίας σε μία άλλη.

Η εξίσωση

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)$$

υπονοεί την εξάρτηση από την θερμοκρασία της συχνότητας f_0 η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο των απωλειών, καθώς η συνθήκη $\omega_0\tau = 1$ ή $f_0\tau = 1/2\pi$ ισχύει σε κάθε θερμοκρασία.

$$\frac{1}{2\pi f_0(T)} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)$$

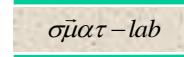
ή

$$-\ln 2\pi - \ln f_0(T) = \ln \tau_0 + \frac{E_A}{kT}$$

Από την τελευταία μπορεί να προκύψει η σχέση μεταξύ των συχνοτήτων στις οποίες παρατηρείται μέγιστο (κορυφή) διηλεκτρικών απωλειών σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες:

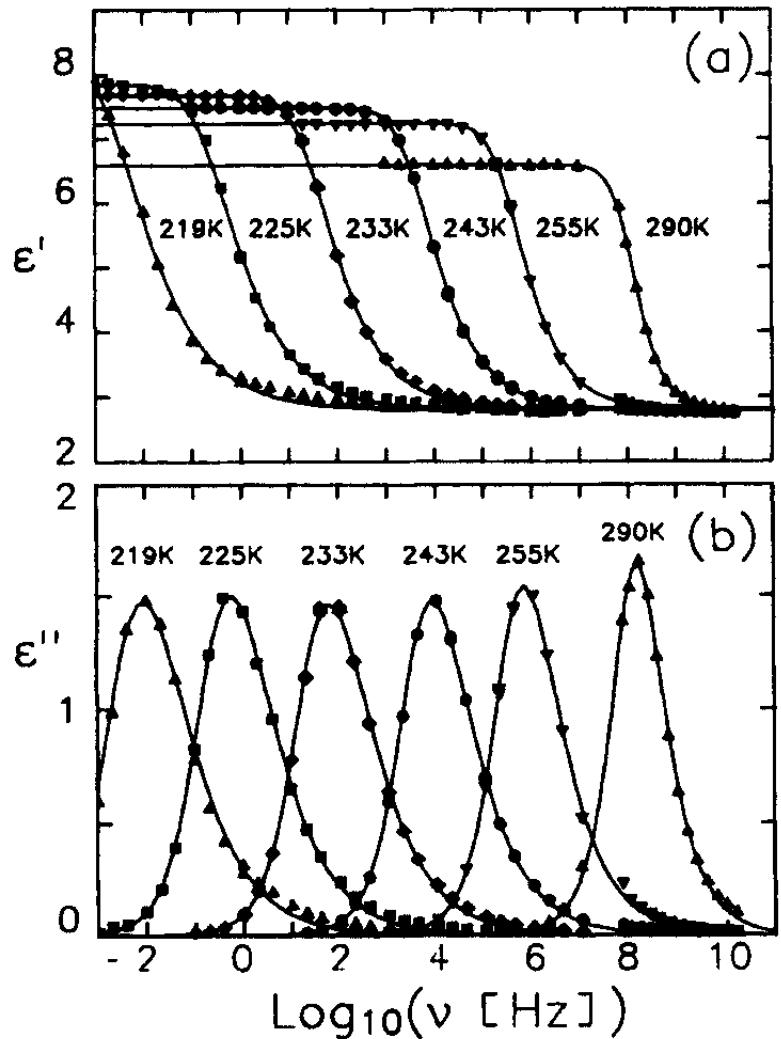
$$\ln f_0(T_2) - \ln f_0(T_1) = \frac{E_A}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Smart materials &
nanodielectrics-lab

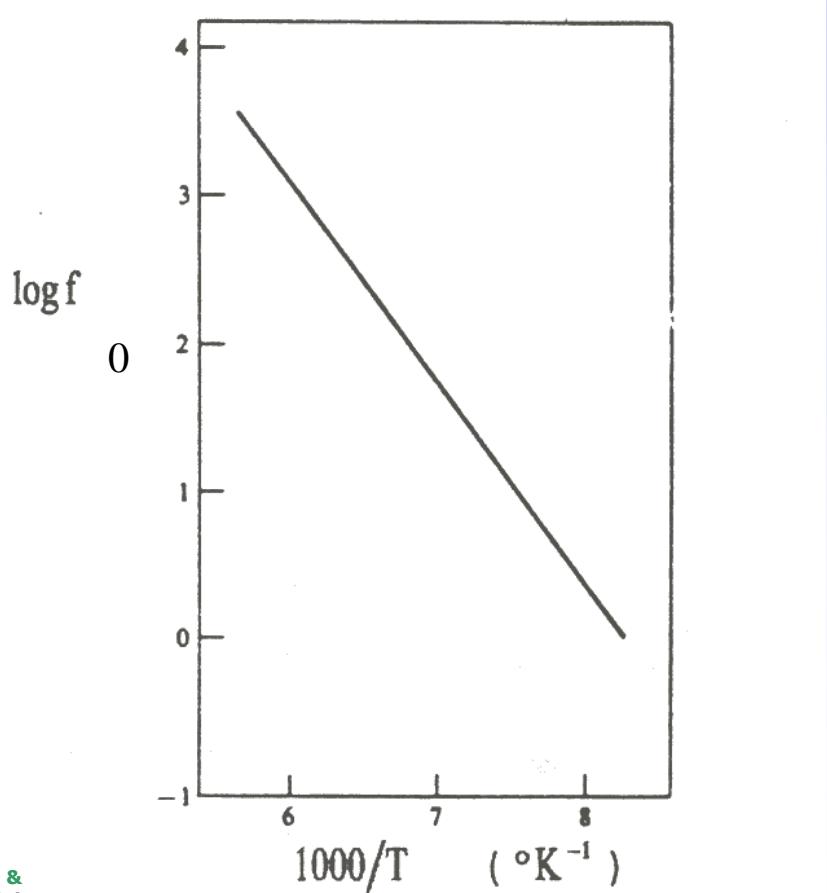


smatlab.upatras.gr

Υπέρθεση Θερμοκρασίας – συχνοτήτων:

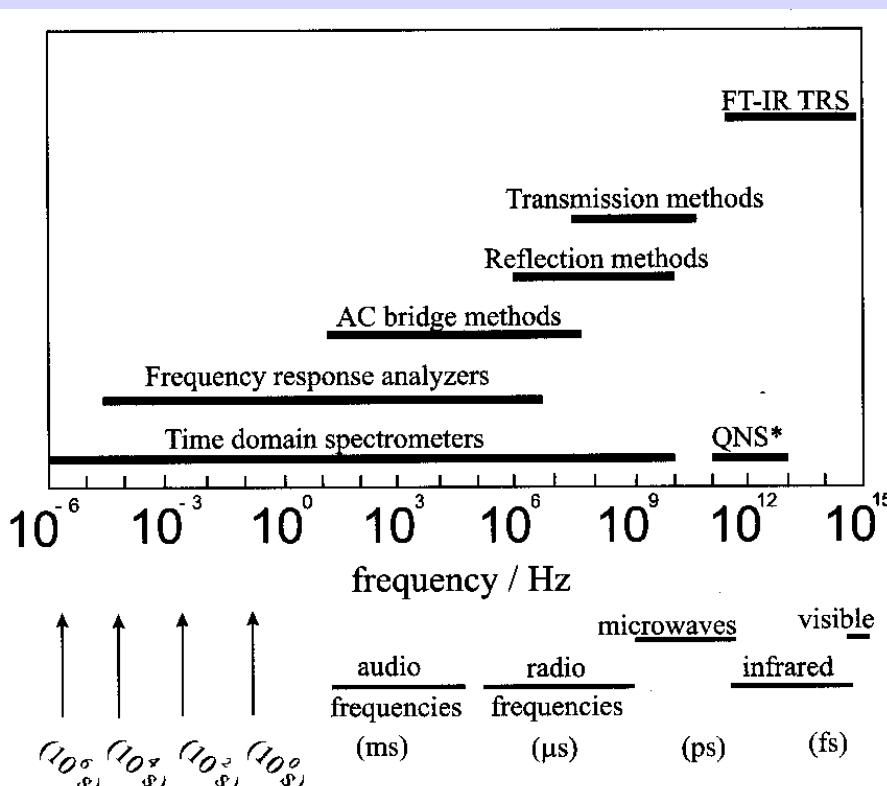


$$-\ln 2\pi - \ln f_o(T) = \ln \tau_0 + \frac{E_A}{kT}$$



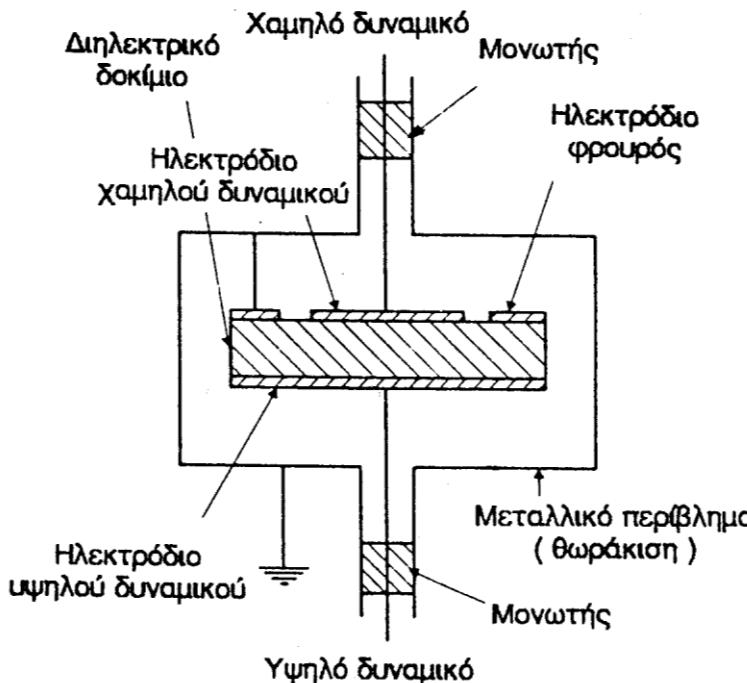
Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (Broadband Dielectric Spectroscopy-BDS) είναι κατάλληλη πειραματική μέθοδος για την μελέτη φαινομένων μοριακής κινητικότητας, μετασχηματισμών φάσεων, μηχανισμών αγωγιμότητας και διεπιφανειακών φαινομένων σε πολυμερή και σύνθετα συστήματα.

$$\epsilon' = F(\theta, f)$$

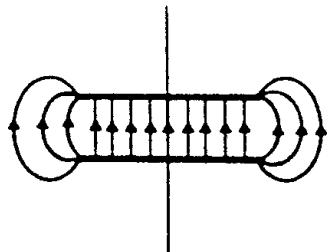


$$\epsilon'' = F(\theta, f)$$

Διηλεκτρικό Κελί ASTM D150



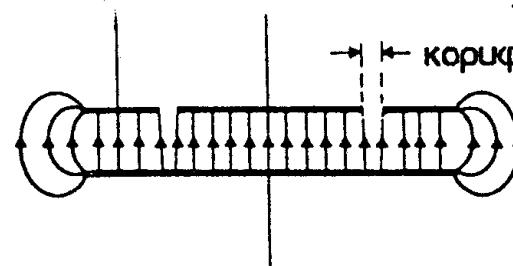
Ηλεκτρόδιο
χαμηλού δυναμικού



Ηλεκτρόδιο
υψηλού δυναμικού

(a)

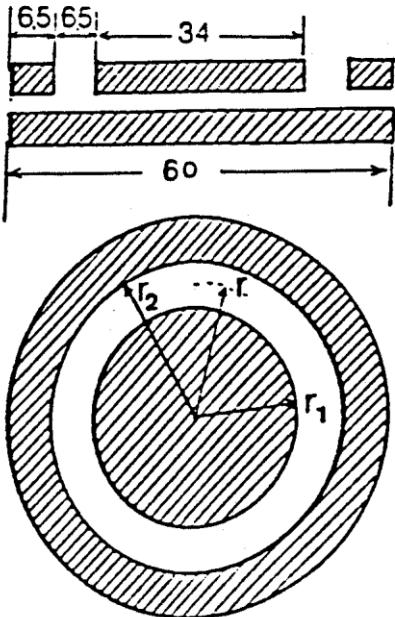
Ηλεκτρόδιο φρουρός ,
χαμηλού δυναμικού



Ηλεκτρόδιο πυθμένα ,
υψηλού δυναμικού

(b)

ASTM D150



$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0(1+D^2)}$$

$$\varepsilon'' = \frac{C \cdot D}{C_0(1+D^2)} = \varepsilon' D$$

$$D = \tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{l}$$

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$$

$$S = \pi r^2$$

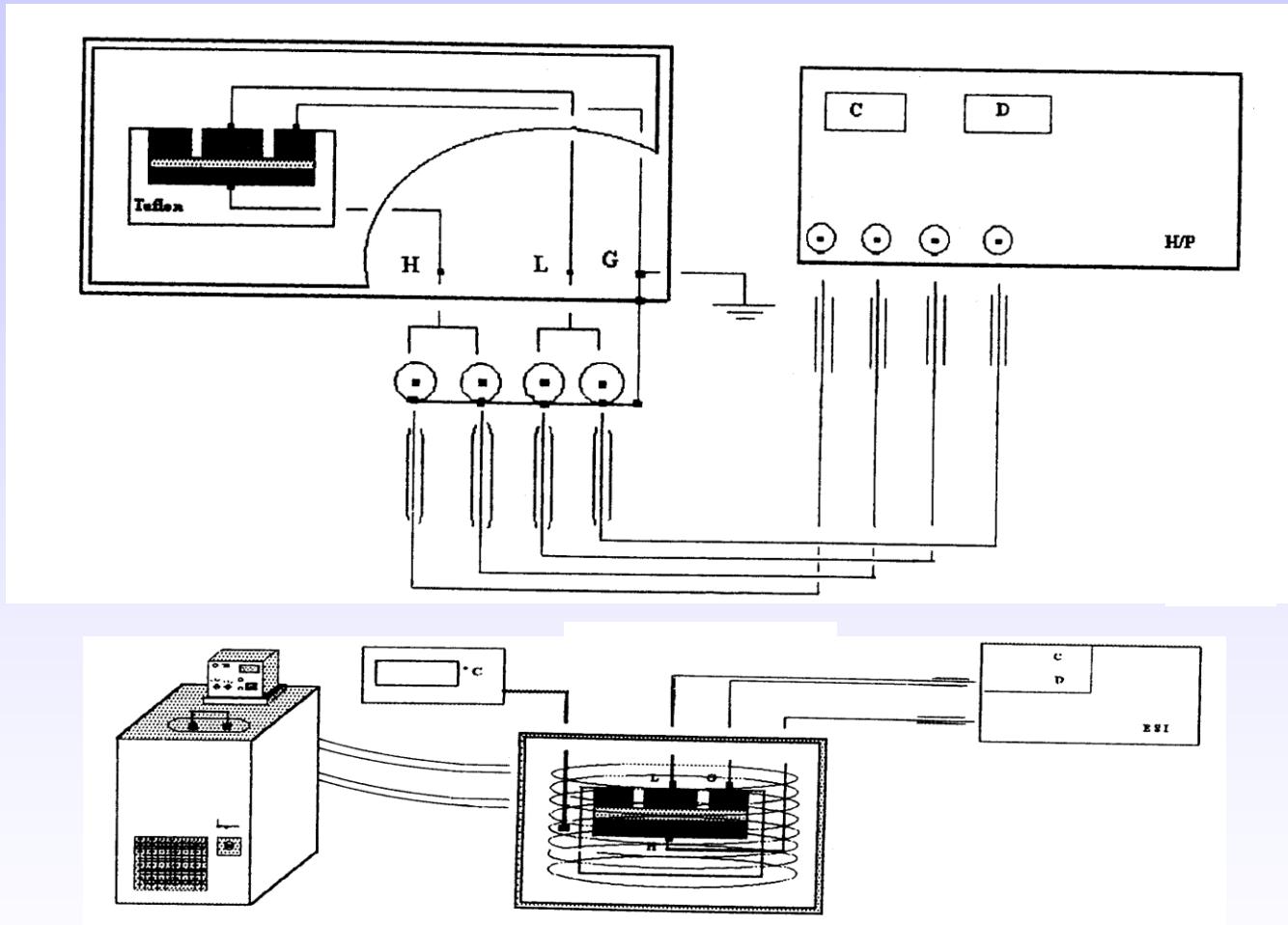
$$r = r_1 + \frac{g}{2} - \delta$$

$$g = r_1 - r_2$$

$$\frac{\delta}{l} = \frac{2}{\pi} \ln \left(\cosh \frac{\pi g}{4l} \right)$$

όπου / η απόσταση μεταξύ των οπλισμών (πάχος δοκιμίου)

Πειραματική Διάταξη

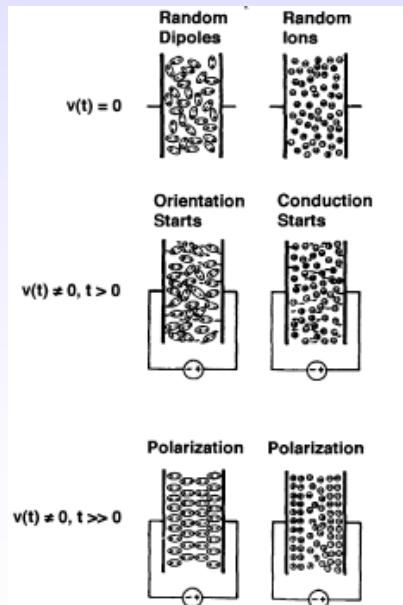
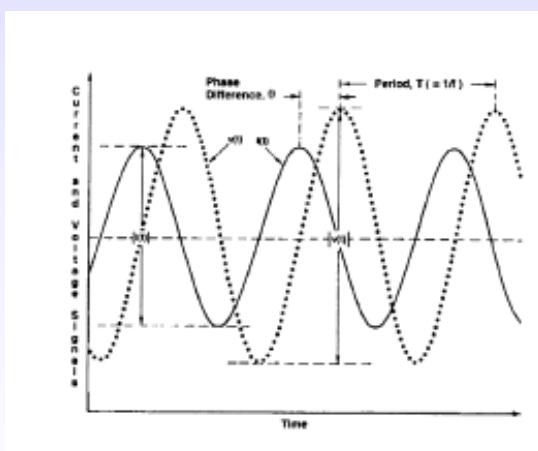
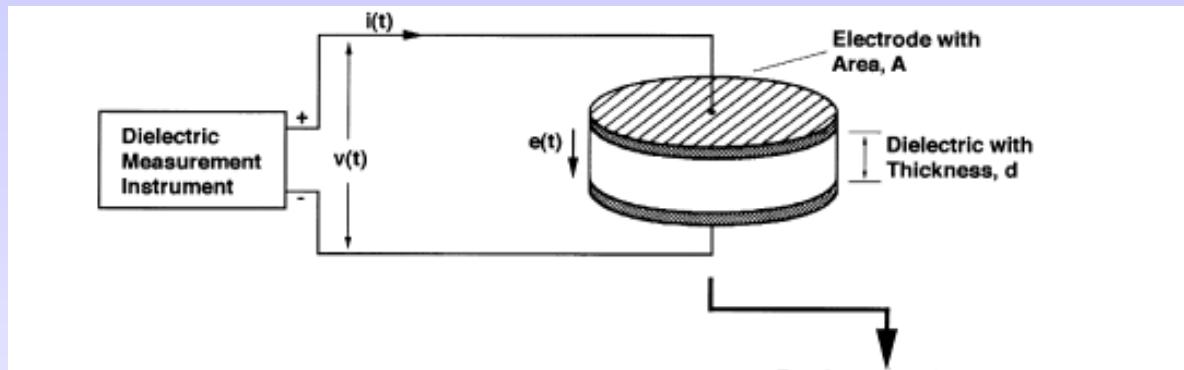


Smart materials &
nanodielectrics-lab

σματ-lab

smatlab.upatras.gr

Σχηματική Απεικόνιση Διηλεκτρικών Μετρήσεων

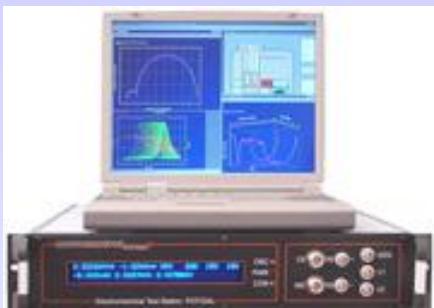
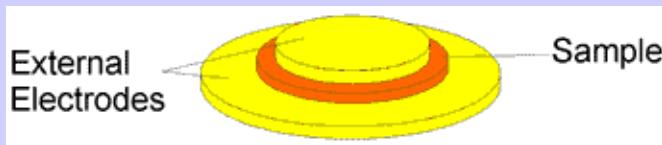


Smart materials &
nanodielectrics-lab

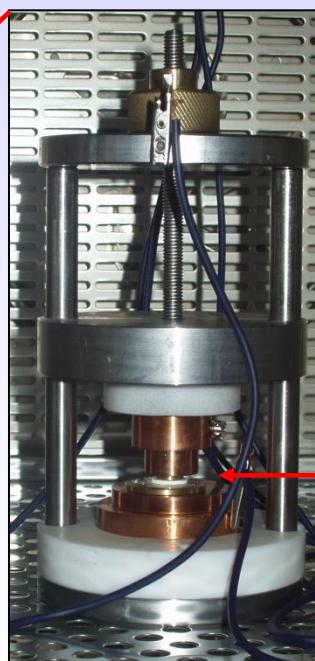
σματ-lab

smatlab.upatras.gr

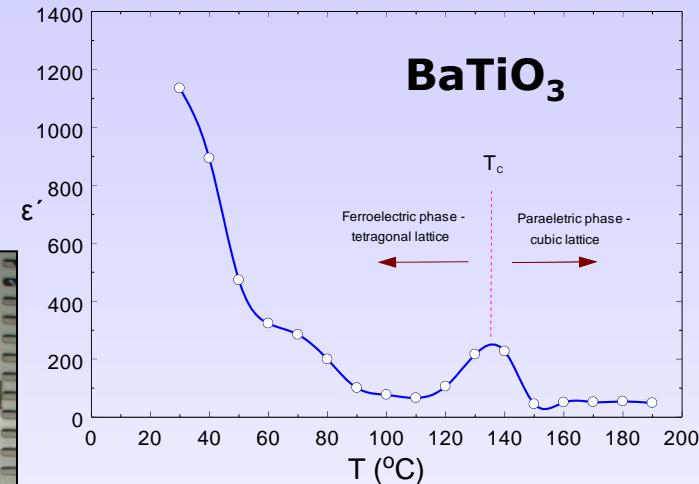
Διηλεκτρικά Κελιά Δύο Ηλεκτροδίων

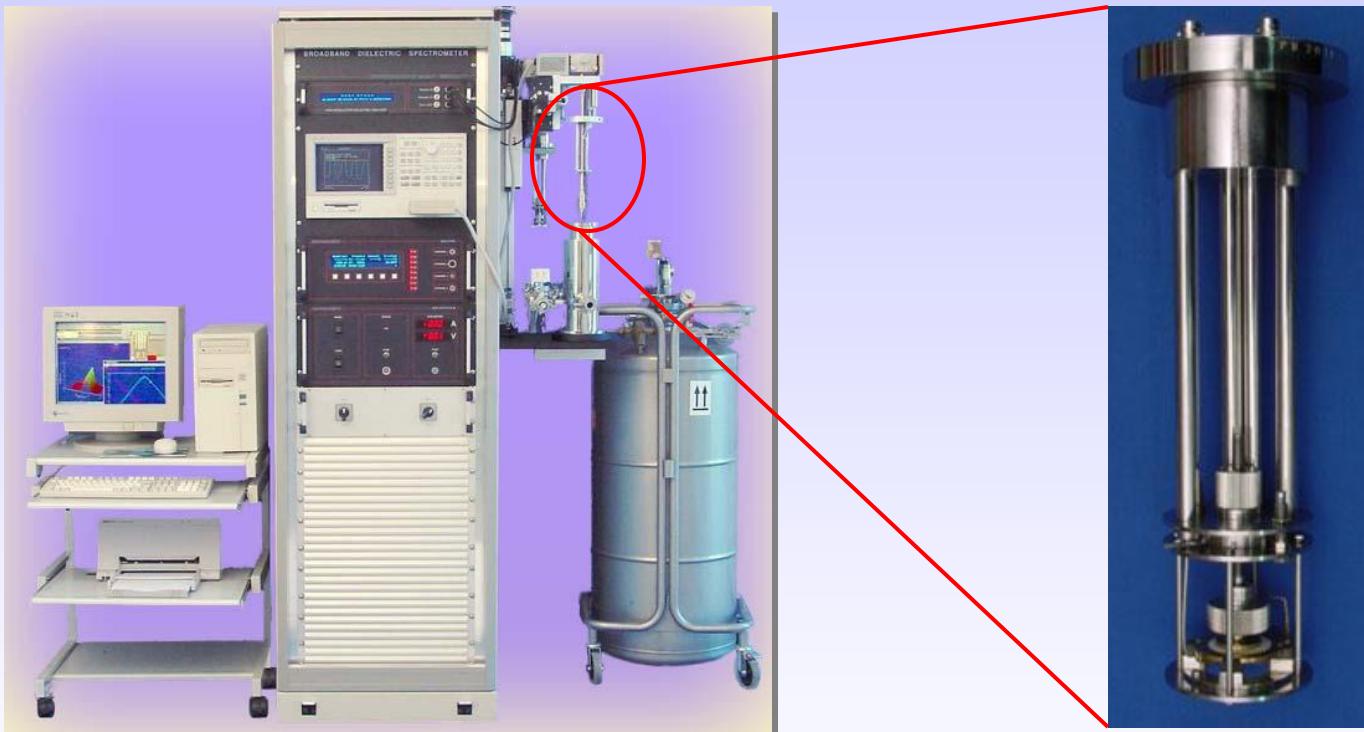


Alpha-N Analyser
 $10^{-6} - 10^7$ Hz



Smart materials &
nanodielectrics-lab
σματ-lab
smatlab.upatras.gr





BDS 1200

Ηλεκτρικές Ιδιότητες Διηλεκτρικών Υλικών (Πολυμερή και Σύνθετα Πολυμερικής Μήτρας)

- **Διηλεκτρική Συμπεριφορά** (μεταβολή της ηλεκτρικής διαπερατότητας και των απωλειών με την συχνότητα και την θερμοκρασία)
- **Ειδική Ηλεκτρική Αγωγιμότητα ή Ειδική Αντίσταση**
- **Διηλεκτρική Αντοχή** (μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση ή μέγιστος χρόνος -σε σταθερή τάση- πριν την κατάρρευση).

Πειραματική Μέθοδος και Ανάλυση Δεδομένων

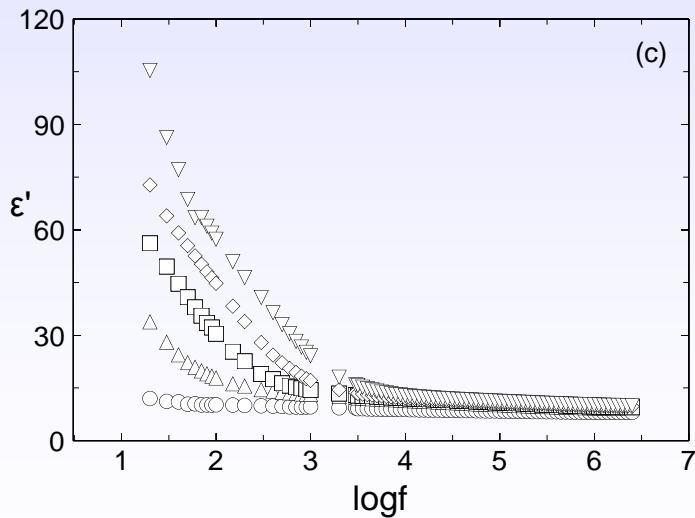
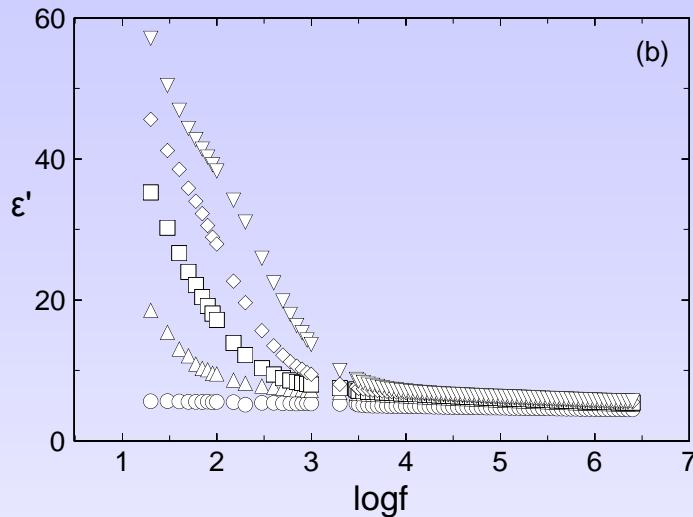
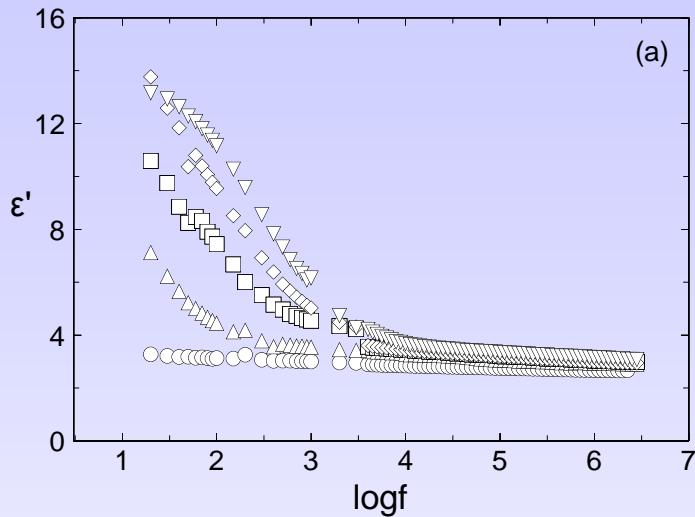
Οι ηλεκτρικές χαλαρώσεις εξετάζονται μέσω της **Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας**.

Τα πειραματικά δεδομένα αναλύονται με διαφορετικούς φορμαλισμούς:

- με όρους της **ηλεκτρικής διαπερατότητας** (διηλεκτρική σχολή)
- με όρους της **A.C. Αγωγιμότητας** (σχολή των ημιαγωγών)
- με όρους του **ηλεκτρικού μέτρου** (σχολή της ιοντικής αγωγιμότητας)

Η μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των συστημάτων συμπληρώνεται με την εξέταση της **D.C. ειδικής αγωγιμότητας**.

Ηλεκτρική Διαπερατότητα ε' συναρτήσει του $\log f$

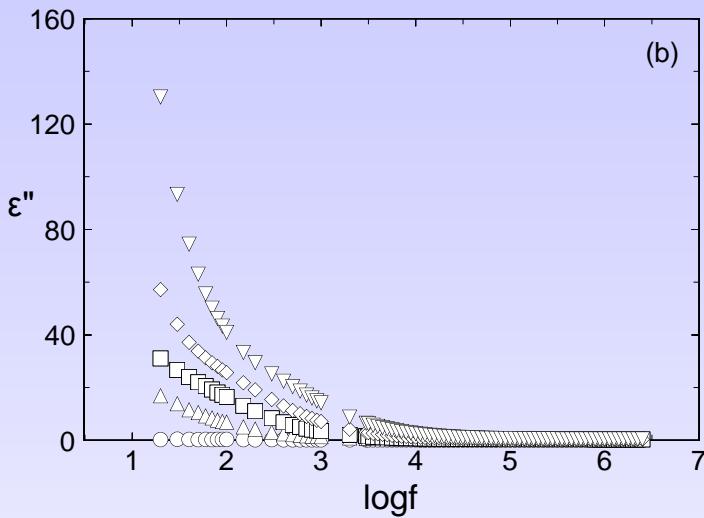
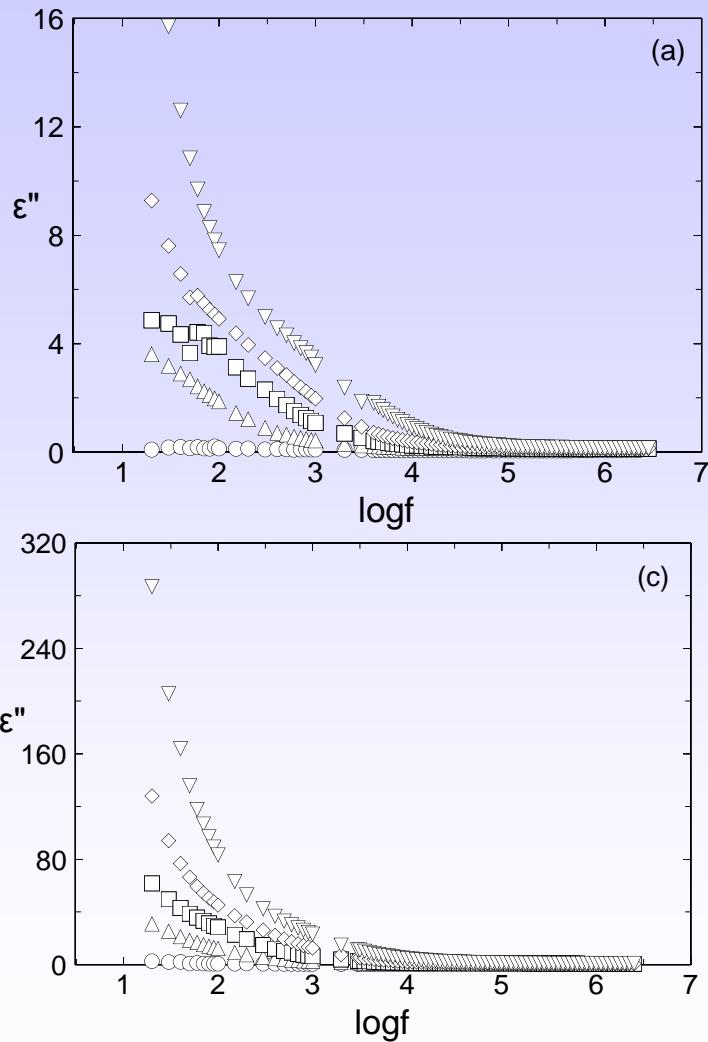


Ρητίνη και:

(a) 10, (b) 40 and (c) 70
phr in Nickel content

Ο 50°C , $\Delta 80^{\circ}\text{C}$, $\square 90^{\circ}\text{C}$,
 $\diamond 100^{\circ}\text{C}$, $\nabla 120^{\circ}\text{C}$

Διηλεκτρικές Απώλειες ϵ'' συναρτήσει του $\log f$



Ρητίνη και:

- (a) 10, (b) 40 and (c) 70
phr in Nickel content
- $\circ 50^\circ\text{C}, \triangle 80^\circ\text{C}, \square 90^\circ\text{C},$
 $\diamond 100^\circ\text{C}, \nabla 120^\circ\text{C}$

Ο Φορμαλισμός Ηλεκτρικού Μέτρου

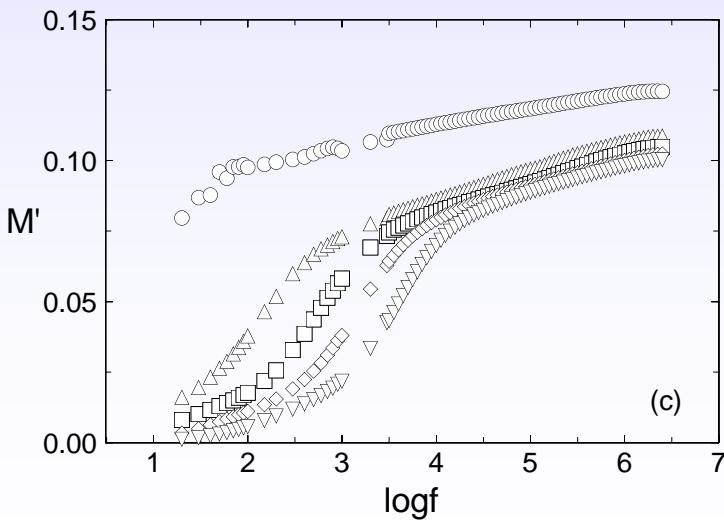
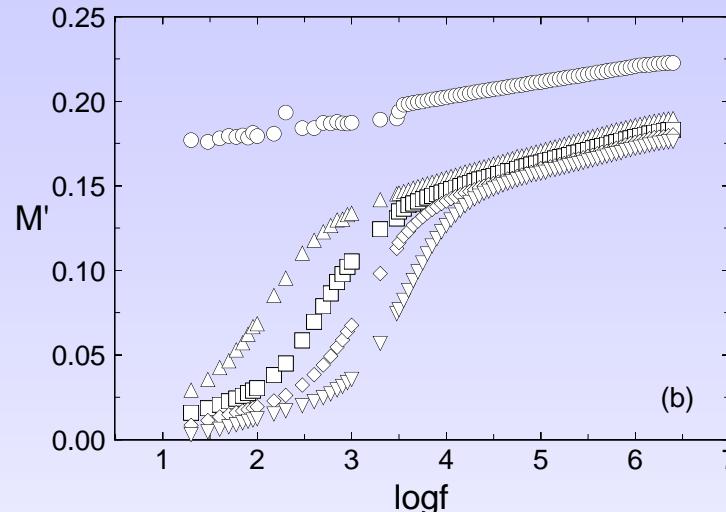
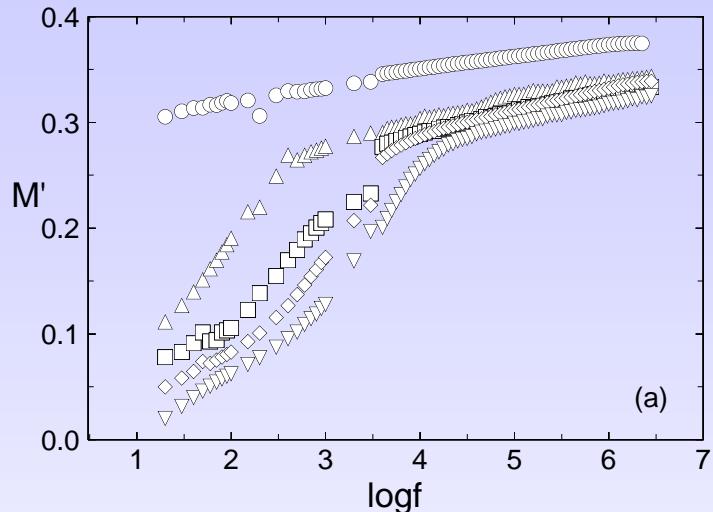
Το **Ηλεκτρικό Μέτρο** ορίζεται ως η αντίστροφη ποσότητα της Μιγαδικής Ηλεκτρικής Διαπερατότητας, M^* σύμφωνα με την εξίσωση

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM''$$

όπου, M' είναι το πραγματικό και M'' το φανταστικό μέρος του Ηλεκτρικού Μέτρου και

ε' το πραγματικό και ε'' το φανταστικό μέρος της Διαπερατότητας

Το Πραγματικό Μέρος του Ηλεκτρικού Μέτρου Μ' συναρτήσει του logf

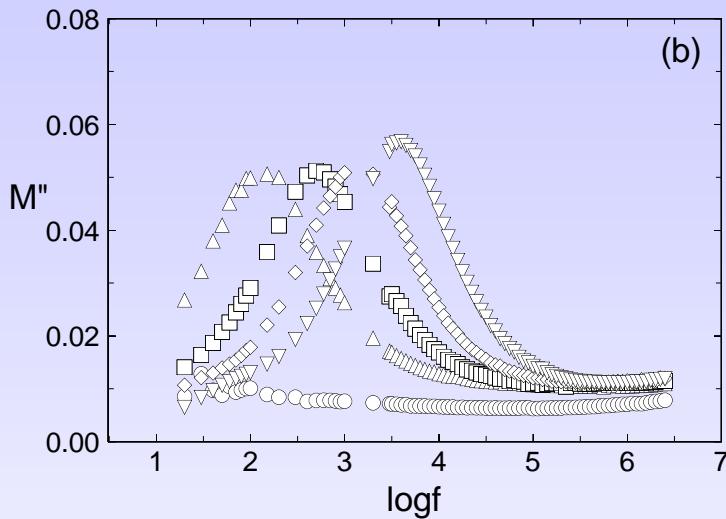
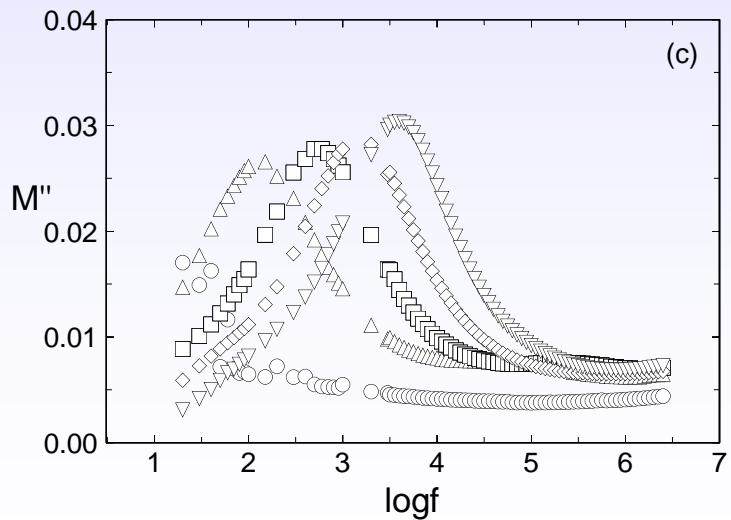
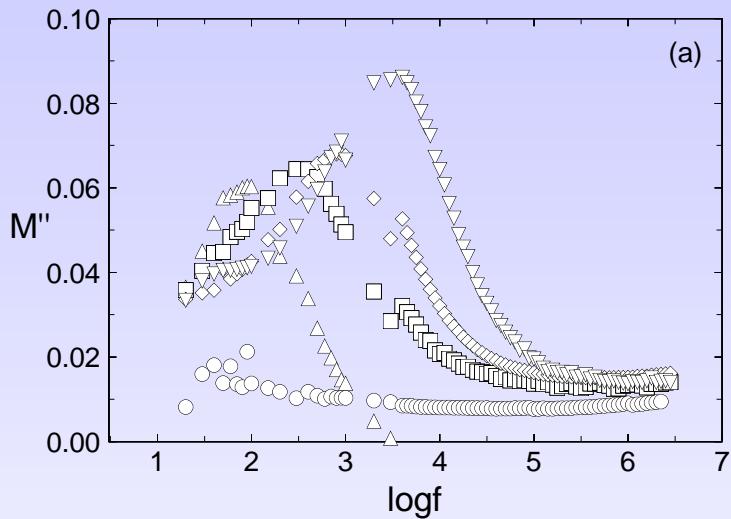


Ρητίνη και:

(a) 10, (b) 40 and (c) 70
phr in Nickel content

○ 50 °C, △ 80 °C, □ 90 °C,
◊ 100 °C, ∇ 120 °C

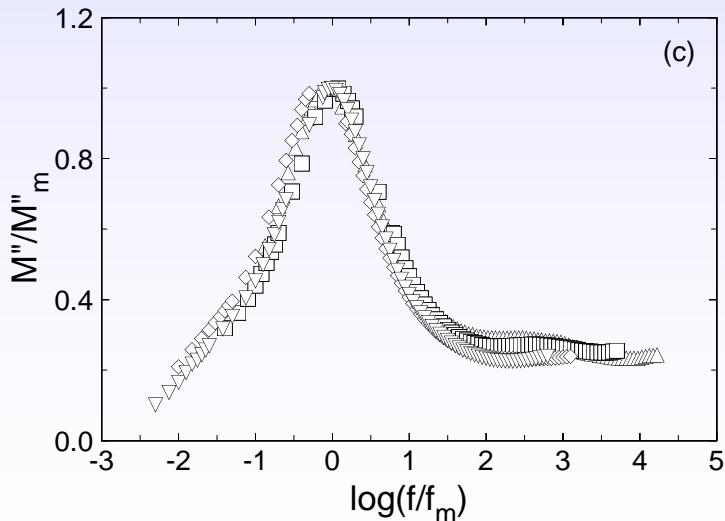
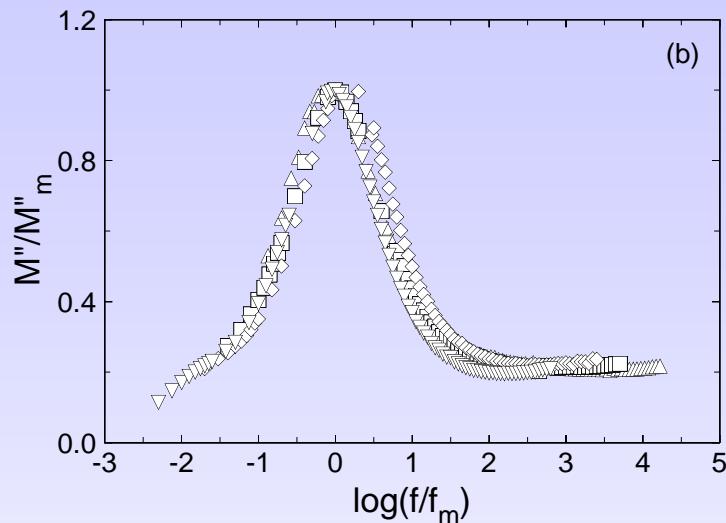
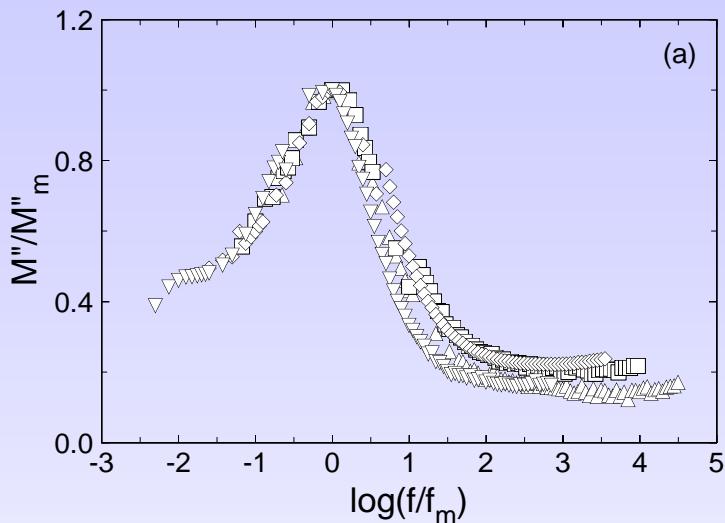
Το Φανταστικό Μέρος του Ηλεκτρικού Μέτρου M'' συναρτήσει του logf



Ρητίνη και:

- (a) 10, (b) 40 and (c) 70
phr in Nickel content
 \circlearrowleft 50 °C, \triangle 80 °C, \square 90 °C,
 \diamond 100 °C, ∇ 120 °C

Normalized plots of M''/M_m'' versus $\log(f/f_m)$



(a) 10, (b) 40 and (c) 70 phr
in Nickel content

O 50 °C, △ 80 °C, ■ 90 °C,

◊ 100 °C, ▽ 120 °C

Φορμαλισμός Ηλεκτρικού Μέτρου

Debye

$$M' = M_\infty M_s \frac{M_\infty + M_s \omega^2 \tau^2}{M_\infty^2 + M_s^2 \omega^2 \tau^2}$$

$$M'' = M_\infty M_s \frac{(M_\infty - M_s) \omega \tau}{M_\infty^2 + M_s^2 \omega^2 \tau^2}$$

Cole-Cole

$$M' = M_\infty M_s \frac{[M_s A + (M_\infty - M_s) \cos \phi] A}{M_s^2 A^2 + 2A(M_\infty - M_s) M_s \cos \phi + (M_\infty - M_s)^2}$$

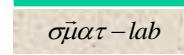
$$M'' = M_\infty M_s \frac{[(M_\infty - M_s) \sin \phi] A}{M_s^2 A^2 + 2A(M_\infty - M_s) M_s \cos \phi + (M_\infty - M_s)^2}$$

0 ≤ α < 1, α = 0 Debye

$$A = \left\{ 1 + 2(\omega \tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi \alpha}{2} + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)} \right\}^{1/2}$$

$$\phi = \operatorname{arctg} \left\{ (\omega \tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha \pi}{2} \Big/ 1 + (\omega \tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha \pi}{2} \right\}$$

Smart materials &
nanodielectrics-lab



smatlab.upatras.gr

Φορμαλισμός Ηλεκτρικού Μέτρου

Cole-Davidson

$$M' = \frac{M_\infty M_s [M_s + (M_\infty - M_s)(\cos \phi)^\gamma \cos \gamma \phi]}{M_s^2 + (M_\infty - M_s)(\cos \phi)^\gamma [2M_s \cos \gamma \phi + (M_\infty - M_s)(\cos \phi)^\gamma]}$$

$$M'' = \frac{M_\infty M_s (M_\infty - M_s)(\cos \phi)^\gamma \sin \gamma \phi}{M_s^2 + (M_\infty - M_s)(\cos \phi)^\gamma [2M_s \cos \gamma \phi + (M_\infty - M_s)(\cos \phi)^\gamma]}$$

0 < $\gamma \leq 1$, $\gamma = 1$ Debye

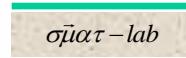
$$\tan \phi = \omega \tau \quad \omega_{\max} \tau = \tan \left(\frac{1}{\gamma+1} \cdot \frac{\pi}{2} \right)$$

Havriliak-Negami

$$M' = M_\infty M_s \frac{[M_s A^\gamma + (M_\infty - M_s) \cos \gamma \phi] A^\gamma}{M_s^2 A^{2\gamma} + 2A^\gamma (M_\infty - M_s) M_s \cos \gamma \phi + (M_\infty - M_s)^2}$$

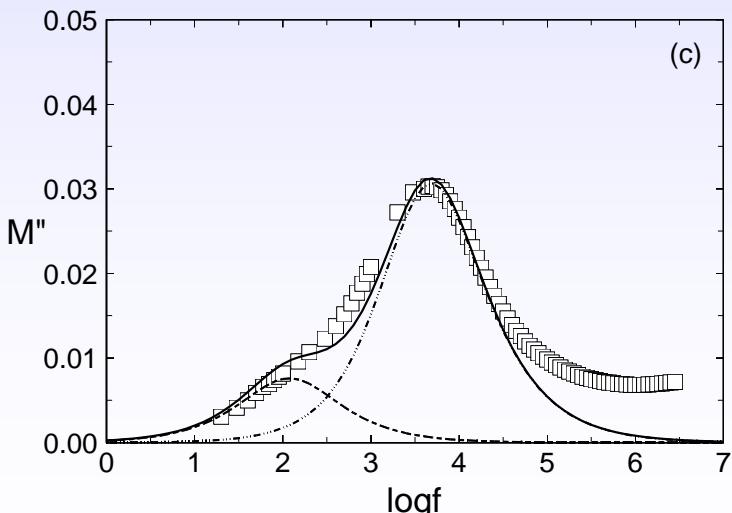
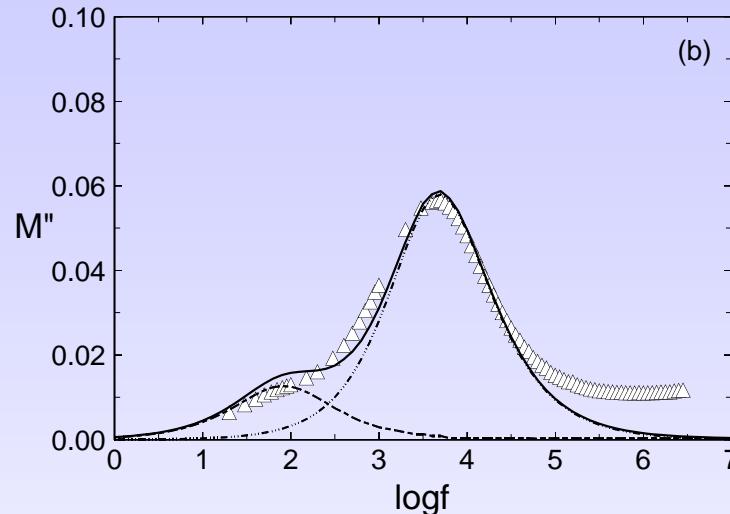
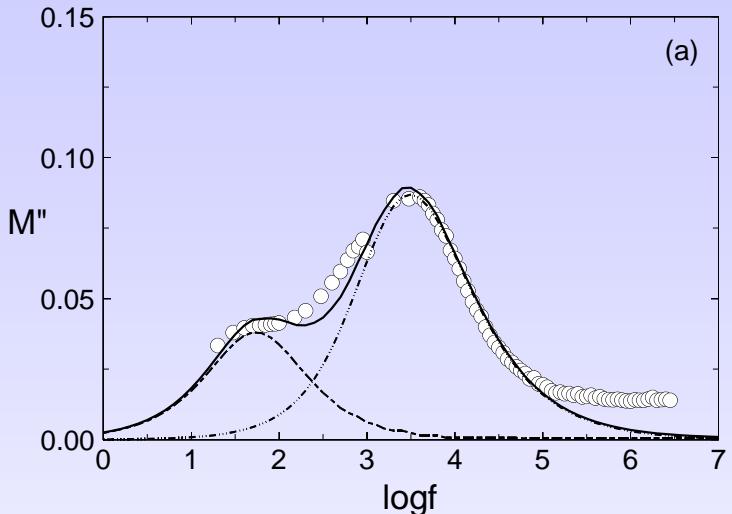
$$M'' = M_\infty M_s \frac{[(M_\infty - M_s) \sin \gamma \phi] A^\gamma}{M_s^2 A^{2\gamma} + 2A^\gamma (M_\infty - M_s) M_s \cos \gamma \phi + (M_\infty - M_s)^2}$$

Smart materials &
nanodielectrics-lab



smatlab.upatras.gr

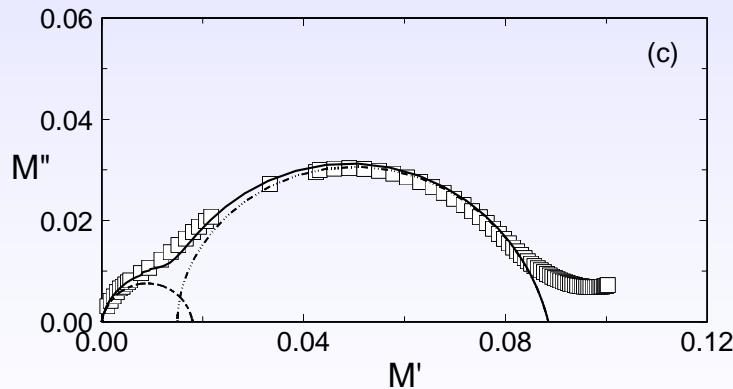
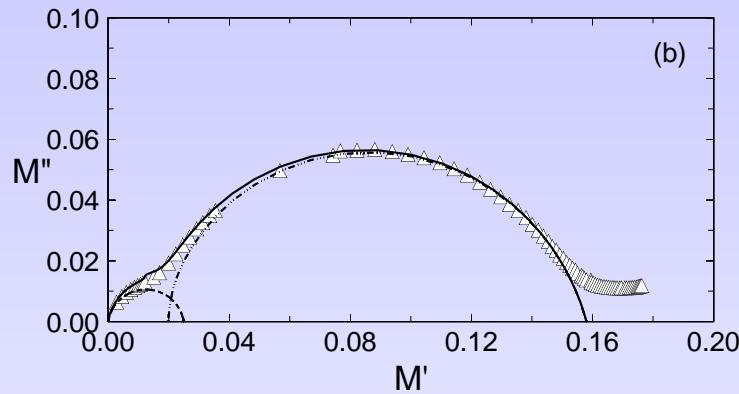
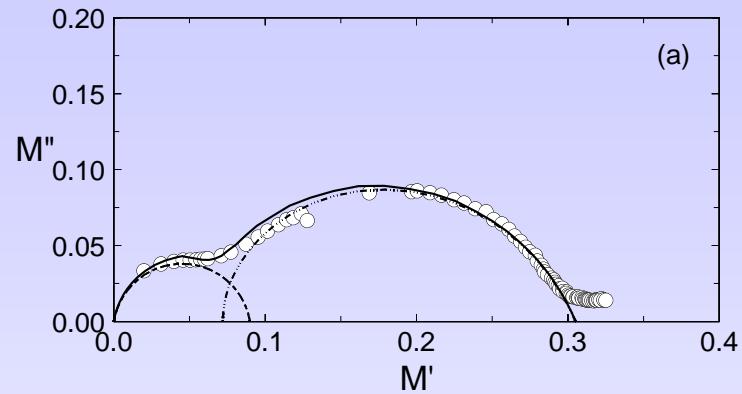
Το Φανταστικό Μέρος M'' του Ηλεκτρικού Μέτρου συναρτήσει του $\log f$ στους 120°C



Η συνεχής γραμμή παράγεται από την υπέρθεση δύο διεργασιών Cole-Davidson, η οποία αποτελεί και την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία.

(a) 10, (b) 40, (c) 70 phr περιεκτικότητα σε Ni.

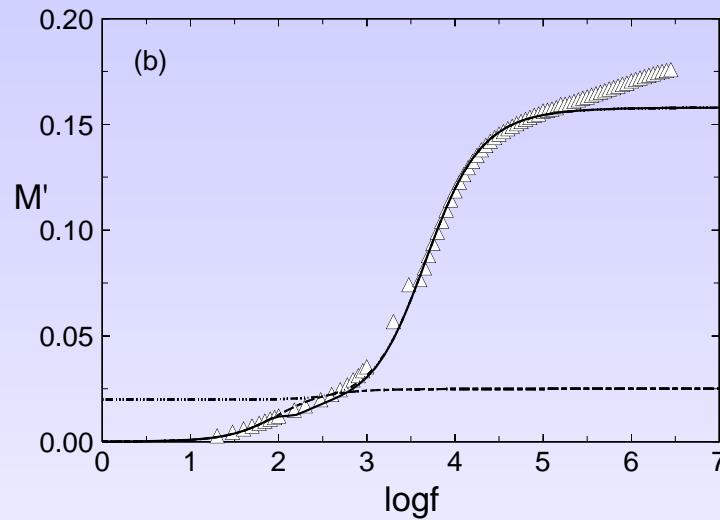
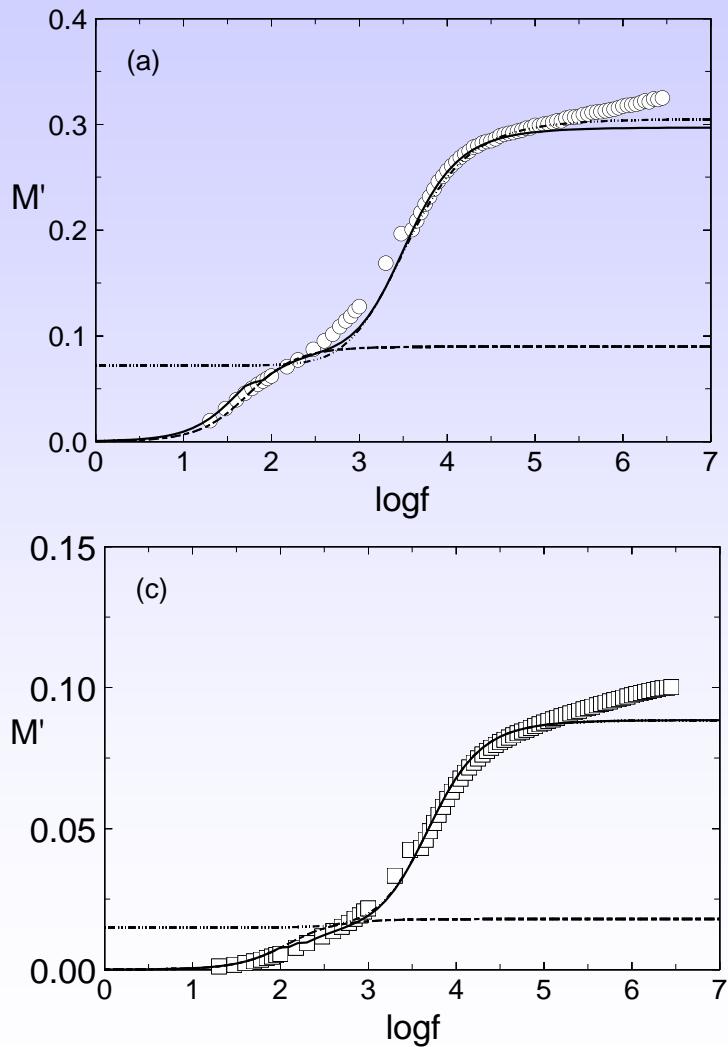
Διαγράμματα Cole-Cole στους 120 °C



Η συνεχής γραμμή παράγεται από την υπέρθεση δύο διεργασιών Cole-Davidson, η οποία αποτελεί και την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία.

(a) 10, (b) 40, (c) 70 phr περιεκτικότητα σε Ni.

Το Πραγματικό Μέρος M' του Ηλεκτρικού Μέτρου συναρτήσει του $\log f$ στους 120°C



Η συνεχής γραμμή παράγεται από την υπέρθεση δύο διεργασιών Cole-Davidson, η οποία αποτελεί και την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία.

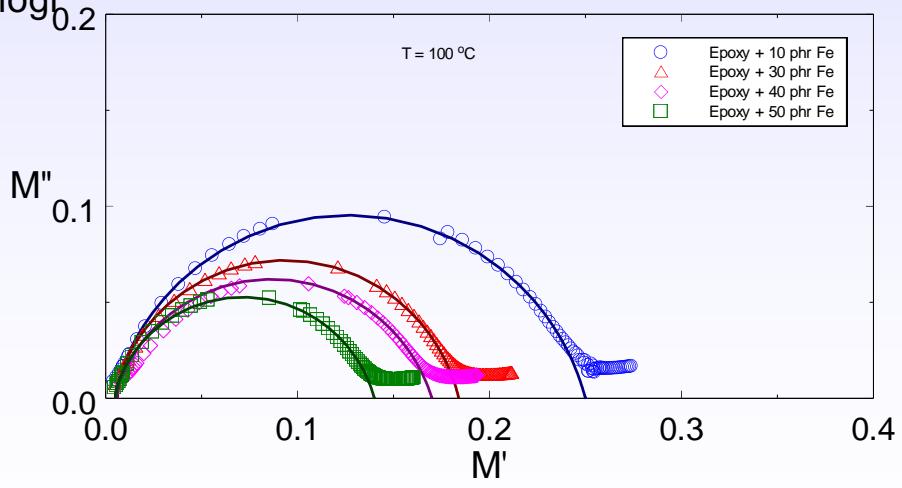
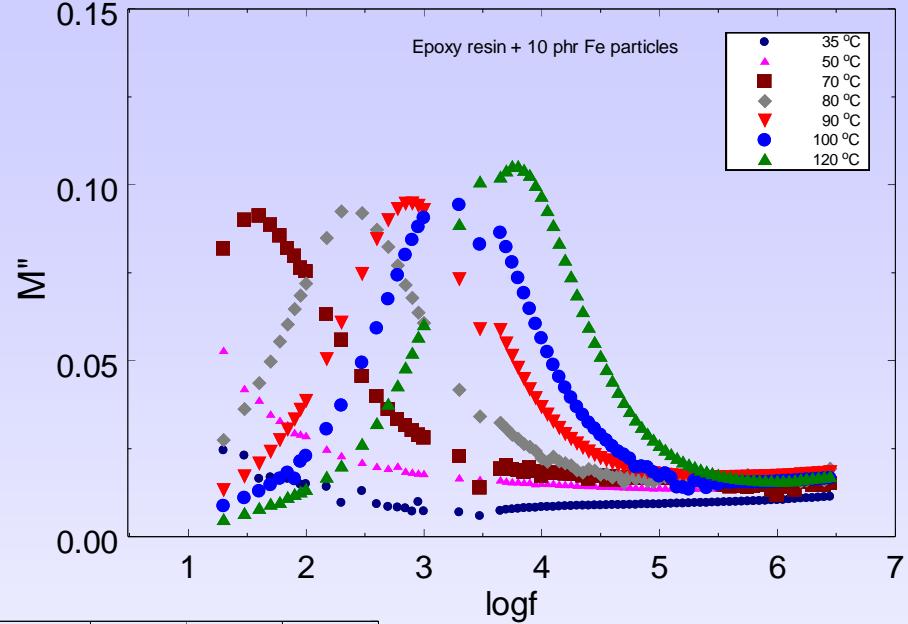
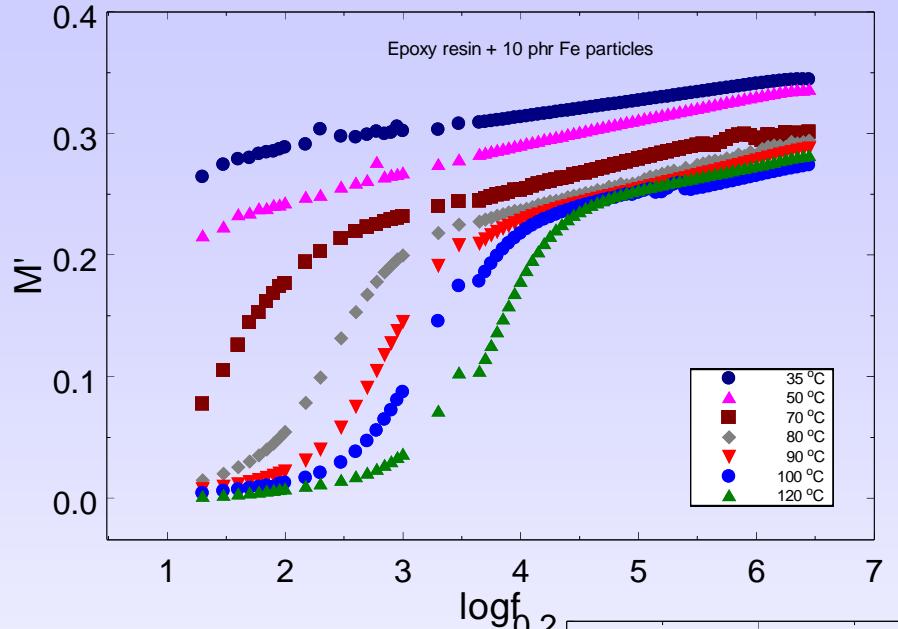
(a) 10, (b) 40, (c) 70 phr
περιεκτικότητα σε Ni.

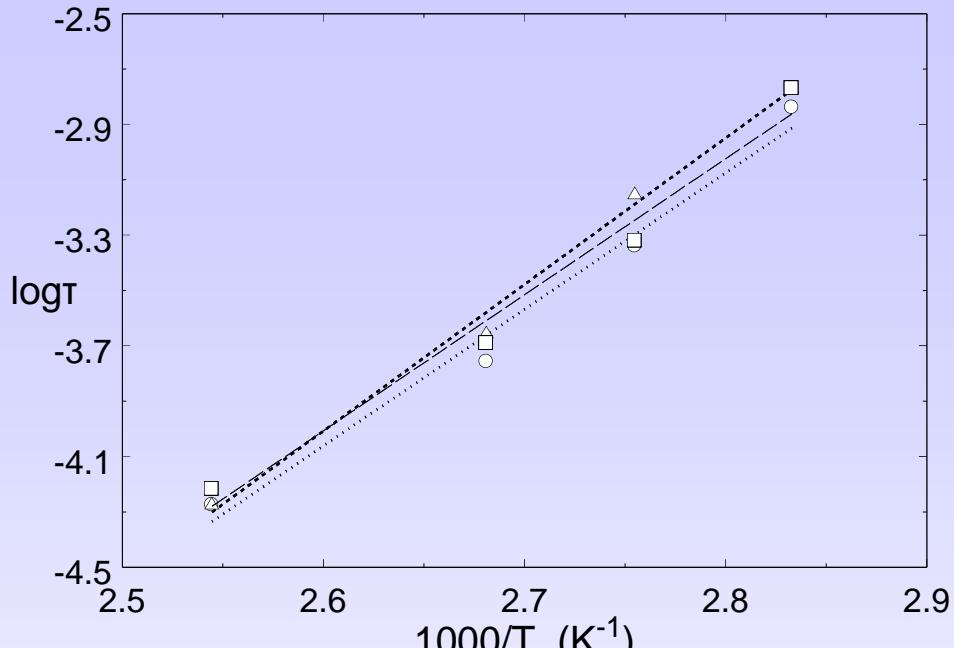
Table 1: Values of the exponent γ , the loss peak frequency and relaxation time produced by best fitting the experimental data of the examined processes.

Interfacial polarization (MWS) relaxation									
	10 phr Ni			40 phr Ni			70 phr Ni		
	γ	f_m / Hz	τ / sec	γ	f_m / Hz	τ / sec	γ	f_m / Hz	τ / sec
80 °C	0.580	79.4	3.1×10^{-3}	0.782	125.9	1.5×10^{-3}	0.785	125.9	1.5×10^{-3}
120 °C	0.740	3162.3	6.4×10^{-5}	0.830	5011.9	3.7×10^{-5}	0.845	5011.9	3.6×10^{-5}
Conductivity relaxation									
120 °C	0.895	39.8	4.4×10^{-3}	0.895	79.4	2.2×10^{-3}	0.895	158.5	1.1×10^{-3}

**G. C. Psarras, E. Manolakaki, G. M. Tsangaris,
Composites Part A, 33(3), 375-384, 2002.**

Epoxy Resin – Iron Particles





○ (···) 10, Δ (---) 30, □ (—) 50 phr in iron content

10 phr

θ (°C)	M_s	M_∞	τ_M (s)	γ	E_M (eV)
80	0.004	0.242	1.45×10^{-3}	0.828	0.978
90	0.004	0.247	4.58×10^{-4}	0.831	
100	0.005	0.250	1.75×10^{-4}	0.835	
120	0.004	0.260	5.32×10^{-5}	0.867	

AC Ειδική Αγωγιμότητα - 1

Η αc ειδική αγωγιμότητα υπολογίζεται από τις διηλεκτρικές απώλειες σύμφωνα με την σχέση:

$$\sigma_{ac} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''$$

όπου, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F m^{-1}$ είναι η διαπερατότητα του κενού και $\omega = 2\pi f$ η κυκλική συχνότητα.

Τα πολυμερικά συστήματα επιδεικνύουν ισχυρή διασπορά της ειδικής αγωγιμότητας:

- στις χαμηλές συχνότητες παραμένει σχεδόν σταθερή
- στις υψηλότερες εξαρτάται ισχυρά από την συχνότητα και μεταβάλλεται εκθετικά ως προς την συχνότητα.

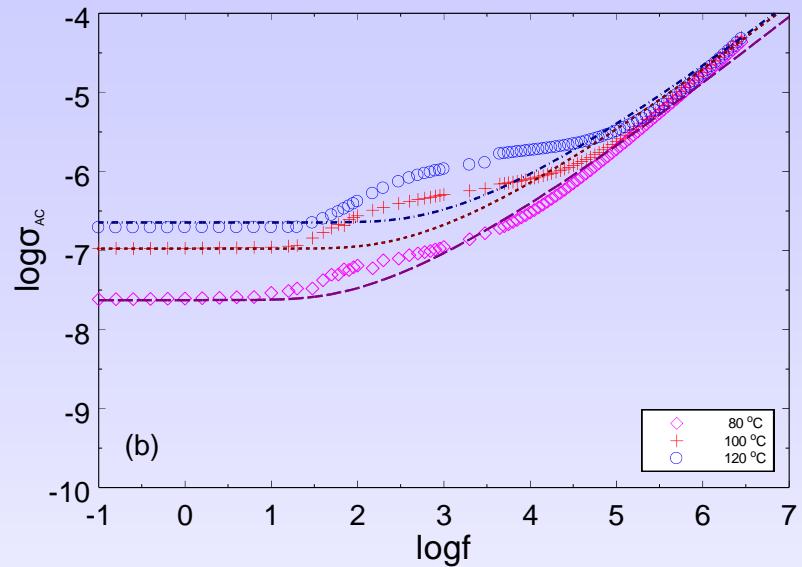
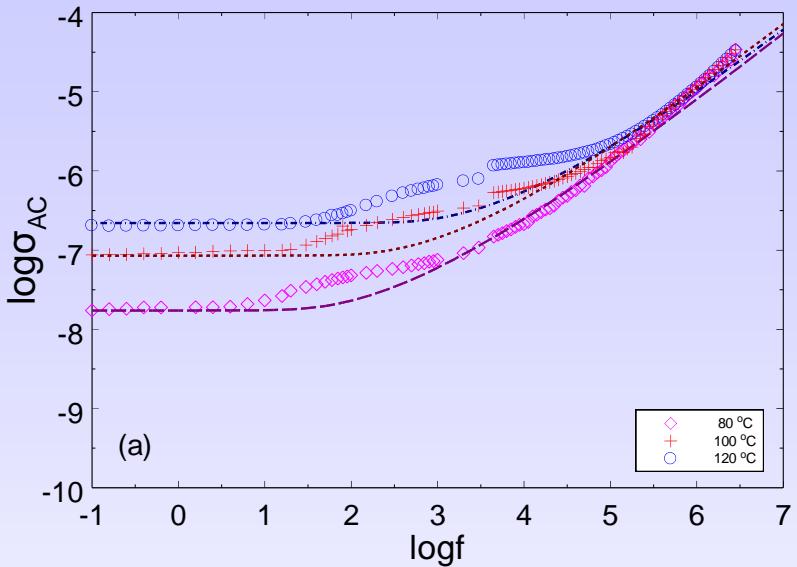
AC Conductivity - 2

Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο εξαναγκάζει τους φορείς φορτίου να μετακινούνται σε μεγάλες αποστάσεις. Καθώς η συχνότητα αυξάνεται η μέση μετατόπιση των φορέων φορτίου μειώνεται και το πραγματικό μέρος της ειδικής αγωγιμότητας ακολουθεί τον νόμο:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A(\omega)^s$$

όπου σ_{dc} είναι η οριακή τιμή της $\sigma(\omega)$ όταν $\omega \rightarrow 0$ και A , s παράμετροι που εξαρτώνται από την θερμοκρασία και την δομή του υλικού (περιεκτικότητα σε αγώγιμη φάση).

AC Conductivity versus $\log f$



(a) 10 and (b) 50 phr in Fe content. (\diamond) 80°C, (+) 100°C, (O) 120°C. Dashed lines are produced by the **random free-energy barrier model**, the used values of dc conductivity were measured and found to be (a) 1.7×10^{-8} , 8.5×10^{-8} and 2.2×10^{-7} ($\Omega\text{-m}$) $^{-1}$ and (b) 2.4×10^{-8} , 1.1×10^{-7} and 2.3×10^{-7} ($\Omega\text{-m}$) $^{-1}$ respectively to each of the examined temperatures.



Τα πολυμερή και σύνθετα πολυμερικής μήτρας είναι, εν γένει, **ηλεκτρικοί μονωτές**, καθώς επιδεικνύουν χαμηλή συγκέντρωση ελεύθερων φορέων φορτίου.

Με αυτήν την έννοια οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες αναφέρονται, κατά κανόνα, σε **φαινόμενα διηλεκτρικών χαλαρώσεων**, που εμφανίζονται υπό την επίδραση ας πεδίου.

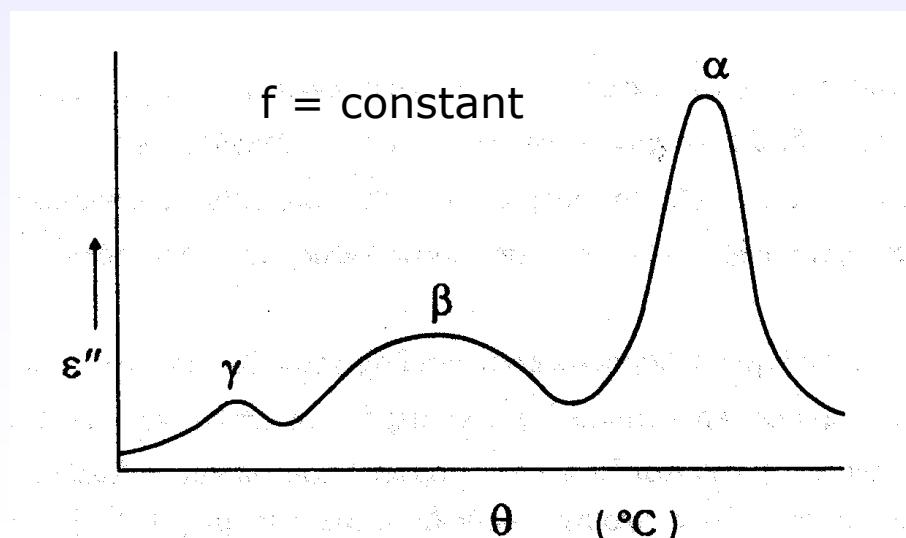
Οι παρατηρούμενες διεργασίες χαλάρωσης σχετίζονται με φαινόμενα προσανατολισμού διπόλων, **μόνιμων ή επαγόμενων**, και σε ορισμένες περιπτώσεις με την μετακίνηση φορτίων χώρου.

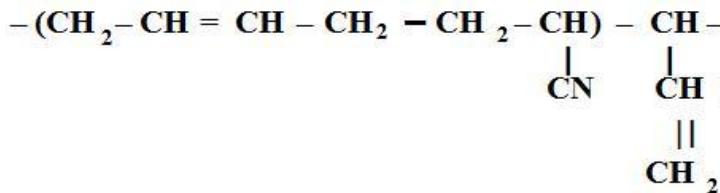
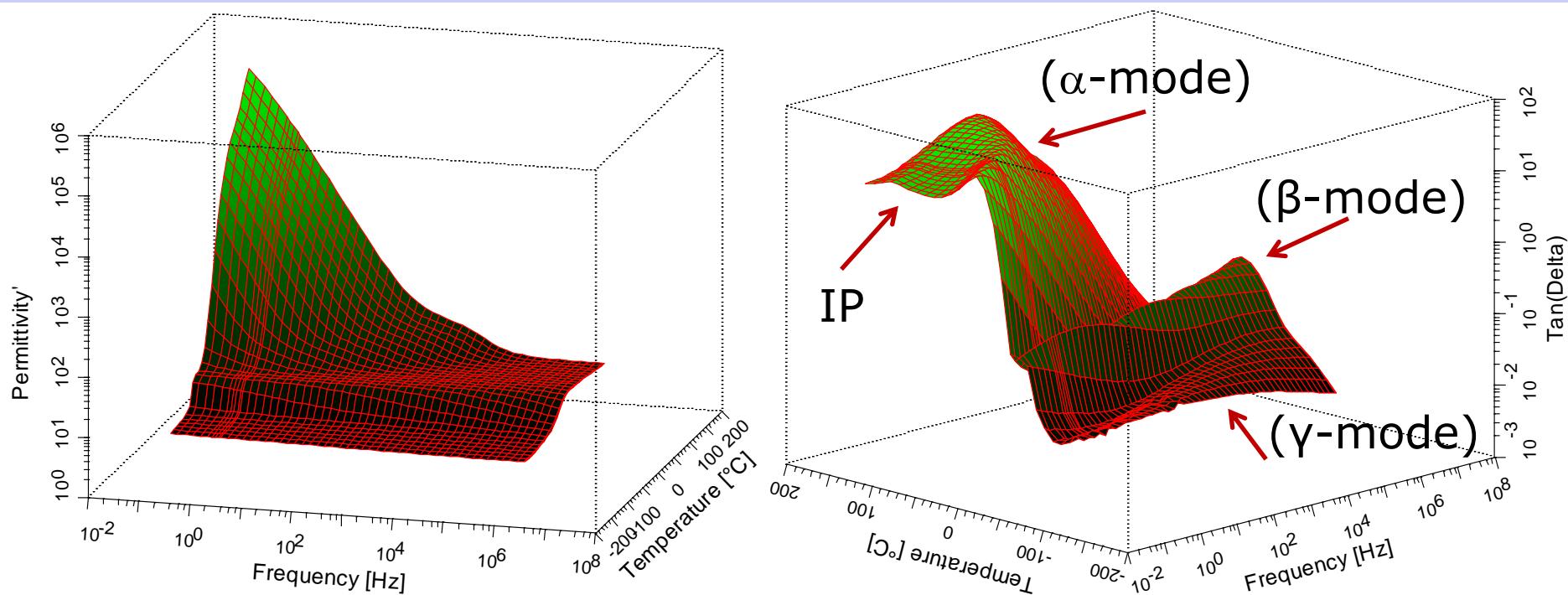
Άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή επιδεικνύουν ηλεκτρικές χαλαρώσεις που σχετίζονται με την μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση, τοπικές κινήσεις πολικών ομάδων, διεπιφανειακά φαινόμενα και διεργασίες κρυστάλλωσης.

Οι διεργασίες χαλάρωσης ονομάζονται με τα μικρά γράμματα του Ελληνικού αλφαβήτου, ξεκινώντας από το α - για την διεργασία που καταγράφεται στην υψηλότερη θερμοκρασία.

Συνήθως, η διεργασία α - σχετίζεται με την **μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση** του αμόρφου μέρους του πολυμερούς και με την επαναδιευθέτηση μεγάλων τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων.

Οι διεργασίες β - και γ - είναι πιο ευρείες στην κατανομή των απωλειών και λιγότερο έντονες και αποδίδονται σε **τοπικές κινήσεις ή επαναπροσανατολισμούς πλευρικών πολικών ομάδων ή μικρών τμημάτων** της πολυμερικής αλυσίδας αντίστοιχα.

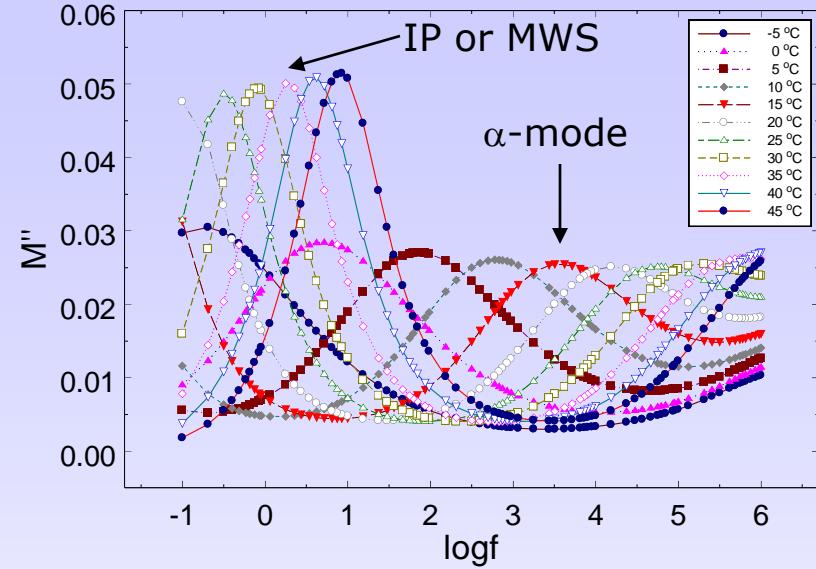
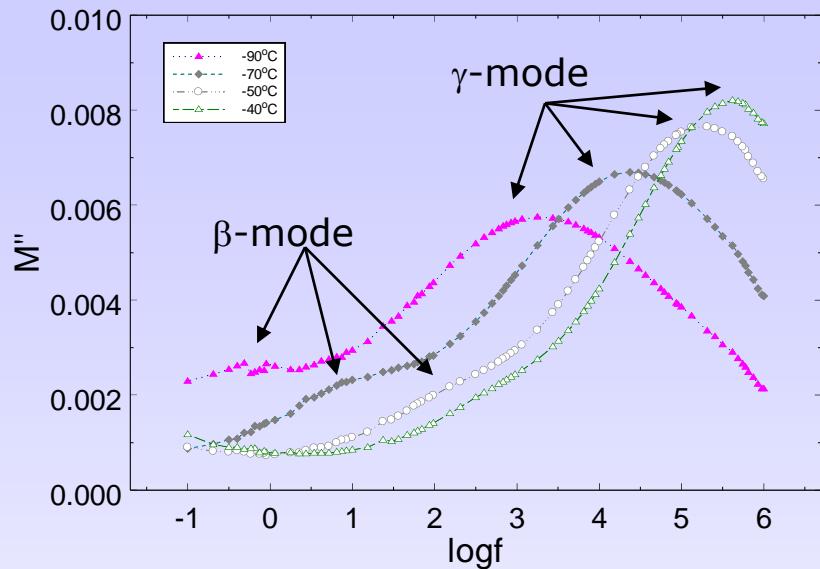




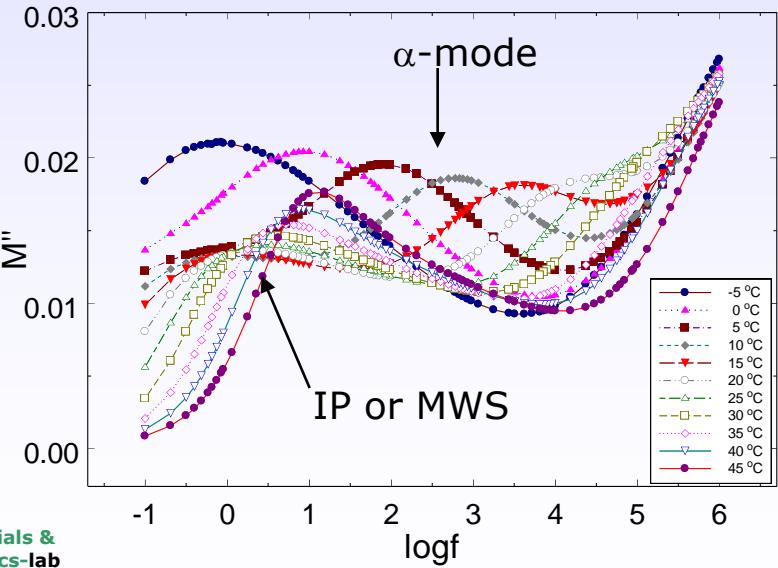
Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber (HNBR)

**G. C. Psarras, G. A. Sofos, A. Vradis, D. L. Anastassopoulos,
S. N. Georgia, C. A. Krontiras, J. Karger-Kocsis,
European Polymer Journal, 54, 190-199, 2014.**

PUR



PUR + 10 phr LS →

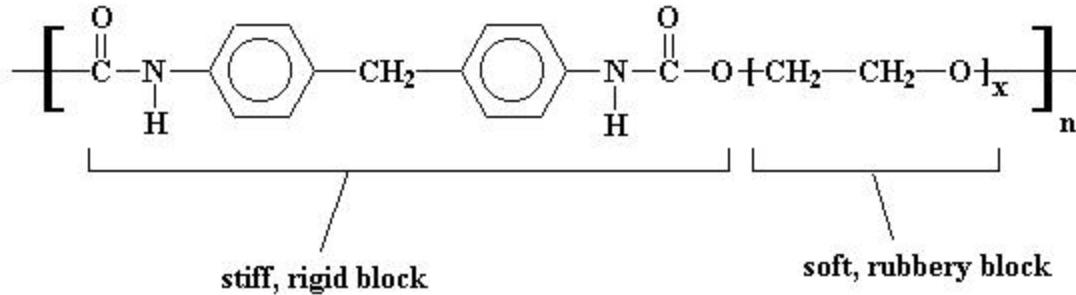
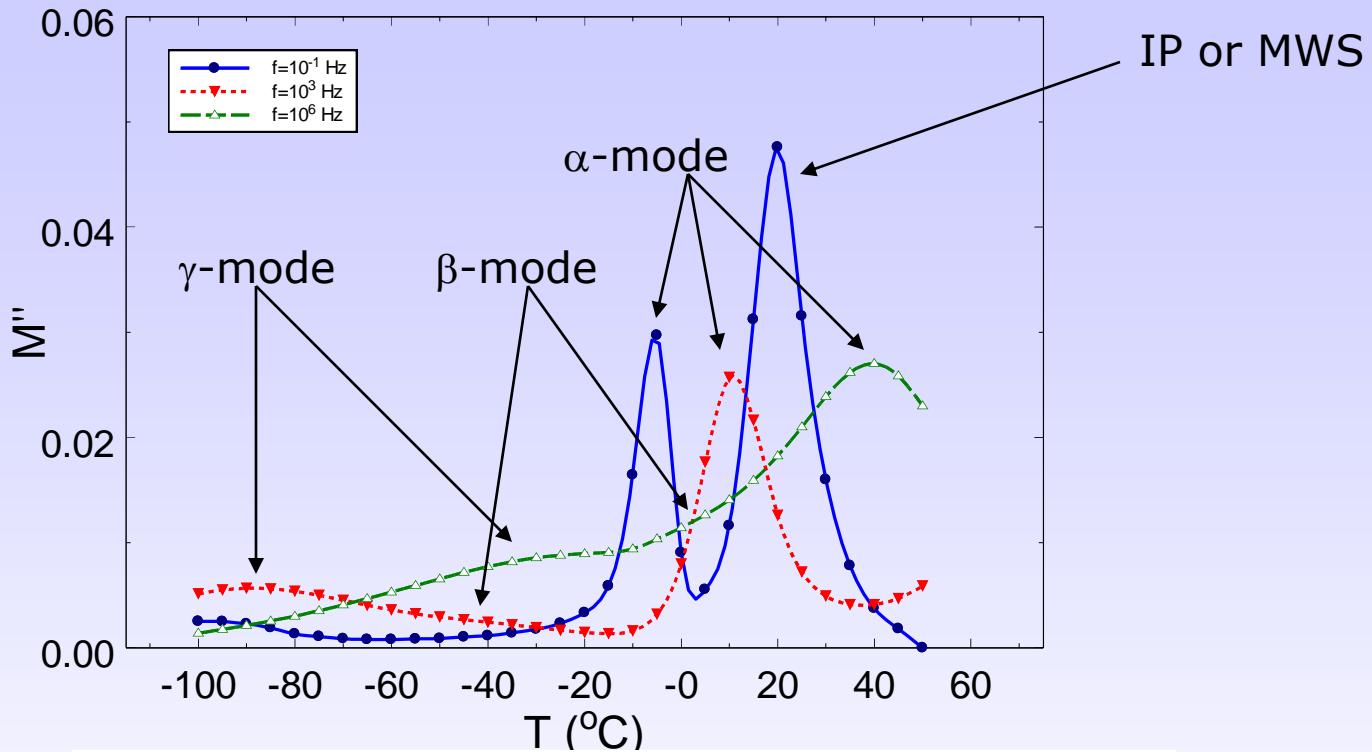


G. C. Psarras, K. G. Gatos, P. K. Karahaliou,
S. N. Georgia,
C. A. Krontiras, J. Karger-Kocsis,
Express Polymer Letters, 1(12), 837-845,
2007.

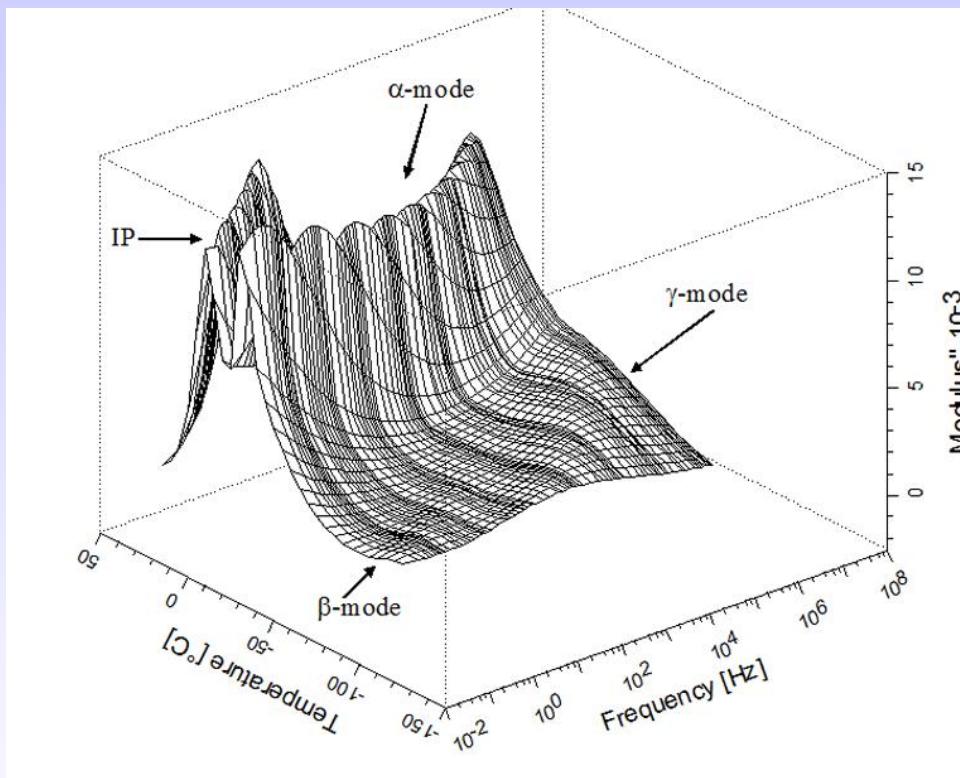


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

PUR



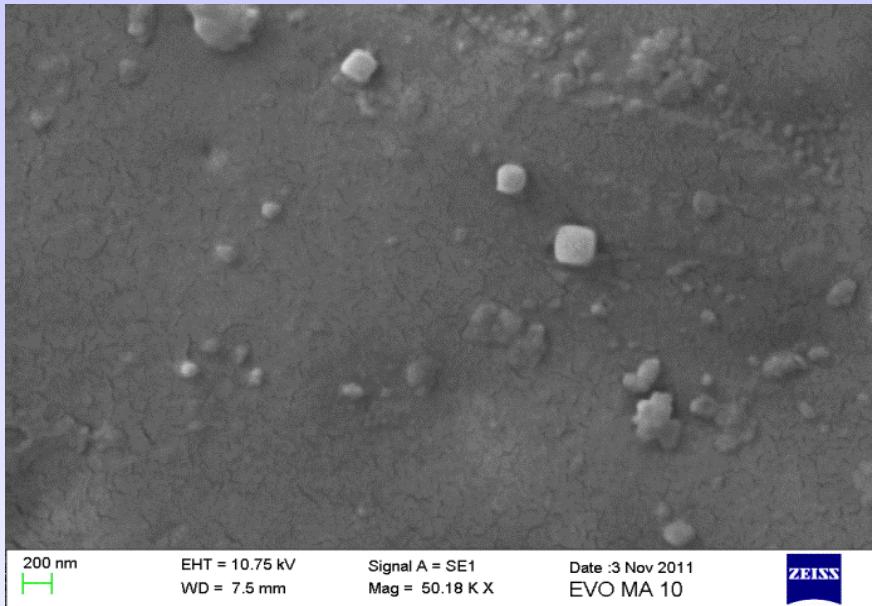
Διηλεκτρικές Χαλαρώσεις σε Πολυμερικά Νανοσύνθετα



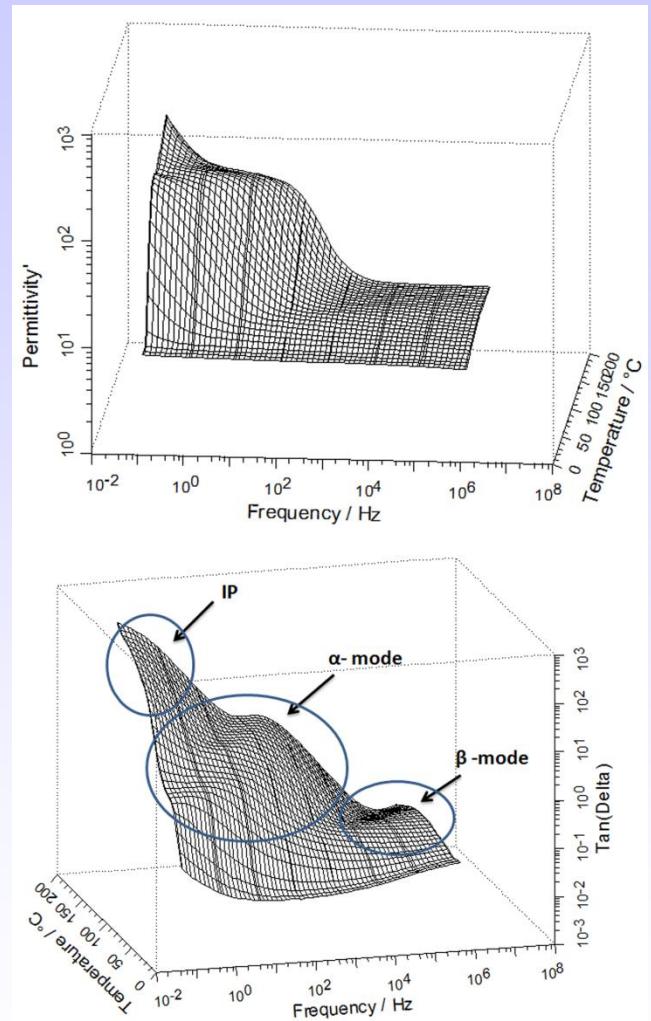
Imaginary part of electric modulus vs frequency and temperature, for a polyurethane/alumina nanocomposite. The concentration of alumina nanoparticles is 10phr and their mean diameter is 25nm.

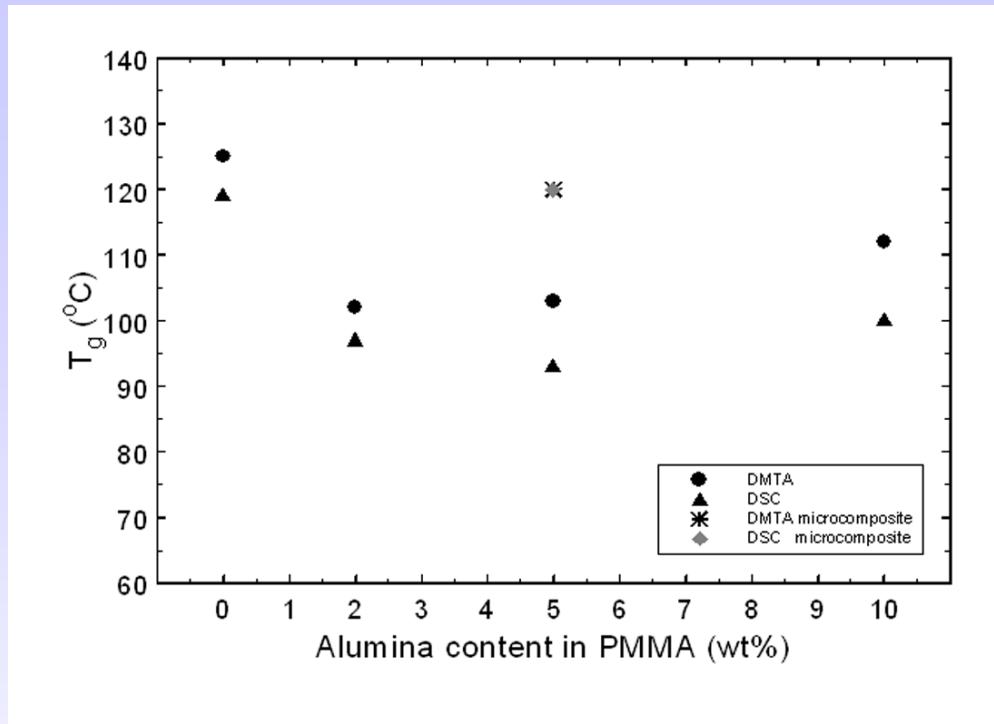


Νανοσύνθετα ZnO/Epoxy Resin

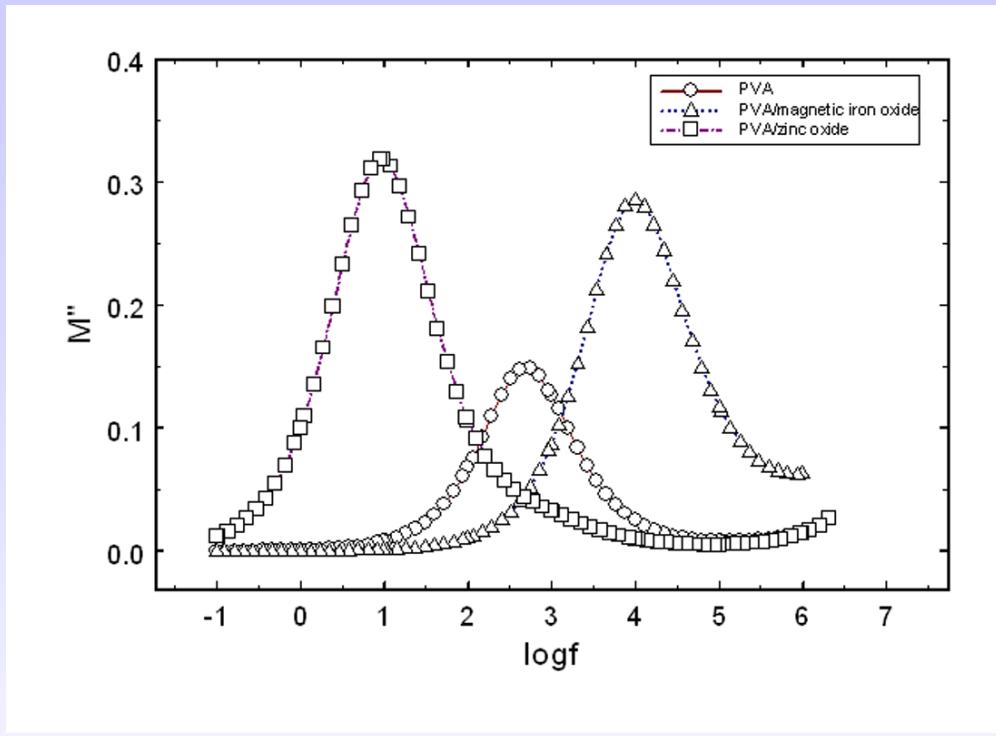


- (a) SEM image of the nanocomposite with 7 phr in ZnO content,
(b) real part of dielectric permittivity, and (c) loss tangent(δ) as a function of temperature and frequency for the nanocomposite with 3 phr in ZnO content.

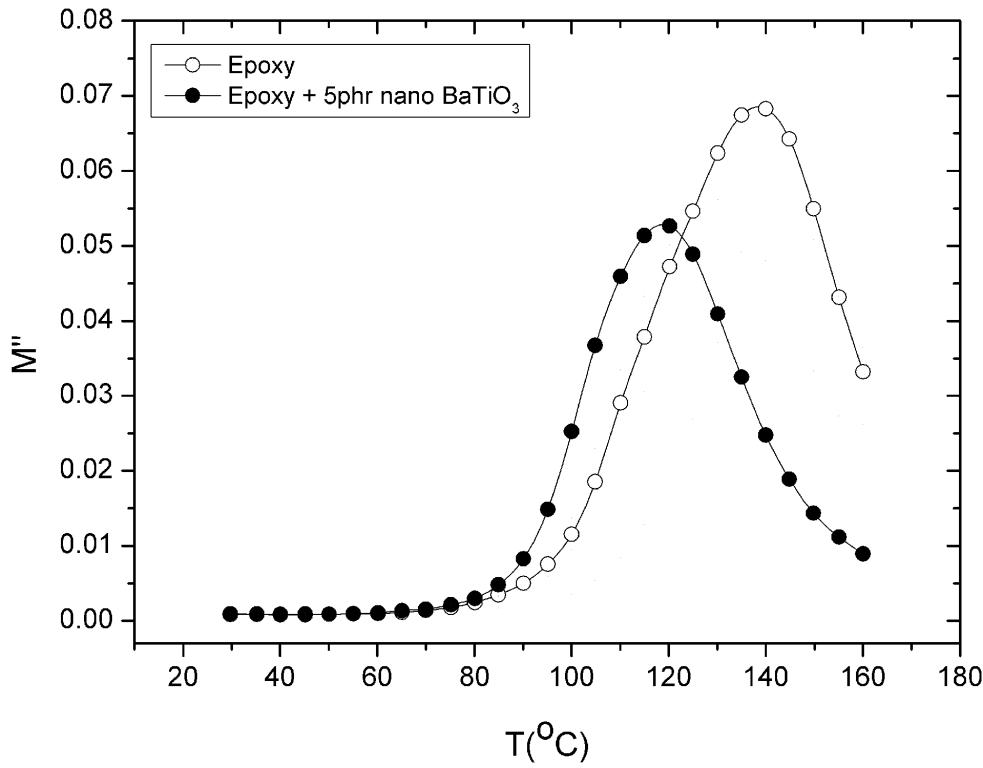




Variation of glass transition temperature of PMMA/alumina nanocomposites, as determined by DMTA and DSC, as a function of the alumina nanoparticles content.



Electric modulus loss index versus frequency for the α -mode of pure PVA and PVA/magnetic iron oxide, PVA/zinc oxide nanocomposites. Concentration of both nanofillers is 10wt%.



Imaginary part of electric modulus as a function of temperature for the α -mode of an unfilled epoxy resin and for the corresponding epoxy/ BaTiO_3 particulate nanocomposite at $f=1\text{Hz}$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. W. Haase, S. Wróbel, Relaxation Phenomena, Springer, 2003.
2. S. Havriliak Jr, S. J. Havriliak, Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials, Hanser, 1997.
3. F. Kremer, A. Schonhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, 2003.
4. E. Riande, R. Diaz-Calleja, Electrical Properties of Polymers, Marcel Dekker, 2004.
5. A. Vassilikou-Dova, I. M. Kalogeras in J. D. Menczel, R. B. Prime, eds, Thermal Analysis of Polymers, p. 497-613, Wiley, 2009.
6. B. Tareev, Physics of Dielectric Materials, MIR, Moscow 1979.
7. A. R. von Hippel, Dielectrics and Waves, Artech House, 1995.
8. G. C. Psarras, Conductivity and dielectric characterization of polymer nanocomposites, p. 31-69, in "Polymer nanocomposites: Physical properties and applications", edited by S. C. Tjong and Y.-M. Mai, Woodhead, 2010.
9. G. C. Psarras, K. G. Gatos, Relaxation phenomena in elastomeric nanocomposites, p. 89-118, in "Recent advances in elastomeric nanocomposites", edited by V. Mittal, J. K. Kim and K. Pal, Springer, 2011