



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

**Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μιγμάτων Διοξειδίου
του Τιτανίου και Ανθρακικού Λιθίου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης Π. Σταθόπουλος

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Απρίλιος 2009



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

**Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μιγμάτων Διοξειδίου
του Τιτανίου και Ανθρακικού Λιθίου**

Ιωάννης Π. Σταθόπουλος

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 10^η Απριλίου 2009.

.....
Κ. Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Π. Βασιλείου
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

.....
Π. Μπούρκας
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Απρίλιος 2009

.....

Ιωάννης Π. Σταθόπουλος

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών
Ε.Μ.Π

Copyright © Ιωάννης Π. Σταθόπουλος, 2009

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Περίληψη

Η εργασία αυτή ερευνά τις διηλεκτρικές ιδιότητες μιγμάτων κονίας διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και ανθρακικού λιθίου (LiCO_3) και της επίδρασης σε αυτές της κατεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα υλικά που έχουν θερμανθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη ή ίση των 1000°C χαρακτηρίζονται ως κεραμικά. Το φαινόμενο που εκδηλώνεται κατά τη θερμική επεξεργασία είναι η πυροσυσσωμάτωση κατά την οποία οι κόκκοι του υλικού ενώνονται με γειτονικούς τους και δημιουργούν μεγαλύτερους μειώνοντας τη συνολική επιφάνεια του υλικού χωρίς όμως να μεταβάλλεται η κρυσταλλική δομή του υλικού.

Η μελέτη των οξειδίων βασίστηκε στην διηλεκτρική φασματοσκοπία, δηλαδή στην καταγραφή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού με την συχνότητα. Ο κρυσταλλικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction – XRD).

Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα των δύο οξειδίων σε διάφορες αναλογίες. Σε κάθε περίπτωση, οι κονίες μορφοποιήθηκαν με ισοστατική συμπίεση σε κυλινδρικά δισκία, τα οποία υπέστησαν στη συνέχεια θερμική κατεργασία.

Τέλος, μετρήθηκαν με τη χρήση του ισοδύναμου παράλληλου κυκλώματος χωρητικότητας-αγωγιμότητας (C_p - G) η μιγαδική σχετική διηλεκτρική σταθερά κ^* , που αποτελείται από το πραγματικό μέρος (κ' : σχετική διηλεκτρική σταθερά ή επιτρεπτότητα) και το φανταστικό μέρος (κ''), και η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) στην περιοχή συχνοτήτων από 20 Hz έως 1MHz.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά μεταβάλλονται σημαντικά με τη συχνότητα. Αυτό οφείλεται στους μηχανισμούς πόλωσης που εξασθενούν με την αύξηση της συχνότητας και έτσι μειώνονται τα κ' και κ'' . Η αναλογία των δύο υλικών στο μίγμα και η θερμοκρασία επεξεργασίας είναι παράγοντες που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά.

Λέξεις Κλειδιά

Διηλεκτρική φασματοσκοπία, Μιγαδική επιτρεπτότητα, Σχετική διηλεκτρική σταθερά, Εφαπτομένη απωλειών, Πυροσυσσωμάτωση, Τιτανία, TiO_2 , Ανατάσιο, Ρουτίλιο, Μηχανισμοί πόλωσης, Σπάνιες γαίες, μέταλλο, LiCO_3

Abstract

This thesis investigates the permittivity properties of mixtures of titanium oxide (TiO_2) and lithium oxide (LiCO_3) powders and the effects of calcination on them. Materials which are subjected to thermal treatment in temperatures higher than 1000°C are characterized as ceramics. The main phenomenon that takes place during calcination is sintering. The crystal grains expand and the relevant packing density is increased without any change in the crystal structure.

The study of the dielectric properties of TiO_2 and Sm_2O_3 was based on the dielectric spectroscopy method, which measures the dependence of the dielectric properties of a material on frequency. The method of the X-ray diffraction (XRD) was used for the crystal characterization of the compacts.

Several powder mixtures were produced, at different ratios. These powders were pressed to form pellets, which afterwards were treated thermally. Measurements were taken of the dielectric properties of the material, that is their complex permittivity (real and imaginary part) and the loss factor ($\tan\delta$) for the frequency range 20 Hz - 1MHz. We used the equivalent capacitance – conductance ($C_p - G$) parallel circuit.

It has been found that the dielectric properties vary significantly with frequency. This is attributed to the polarization mechanisms, which weaken when the frequency increases, and subsequently the real and the imaginary permittivity part (k' and k'' respectively) decrease. Moreover, the calcination temperature and the mixture ratio both play an important role to the values of the dielectric properties.

Keywords

Dielectric spectroscopy, Complex permittivity, Dielectric constant, Loss factor, Ceramics, Calcination, Sintering, Titanium oxide, Titania, TiO_2 , Anatase, Rutile, Pellets, Polarization mechanisms, Rare earth elements, Lanthanides, Metal, LiCO_3

Πρωτίστως ευχαριστώ τον καθηγητή της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο όχι μόνο για την πλήρη καθοδήγησή του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας αλλά κυρίως γιατί στο τέταρτο έτος των σπουδών μου έδωσε νόημα σε αυτές.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον διδάκτορα της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών κύριο Ιωάννη Μέργο για τη συμβολή του σε κάθε στάδιο της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στην καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών κυρία Παναγιώτα Βασιλείου για τη συνεργασία της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή	ix
----------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Μελέτη Διηλεκτρικών Υλικών

1.1 Διηλεκτρικά υλικά	1
1.2 Διηλεκτρικά μεγέθη	2
1.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων	2
1.2.2 Σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα	2
1.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς	3
1.2.4 Εφαπτομένη απωλειών	4
1.3 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών	5
1.3.1 Ειδική αγωγιμότητα όγκου (σ) & ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα (σ_e)	5
1.3.2 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά	6
1.3.3 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών	6
1.3.4 Οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί	7
1.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις	11
1.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό	11
1.4.2 Σύγκριση σειριακού και παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος	12
1.4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μελέτη Κεραμικών Υλικών

2.1 Κεραμικά υλικά	16
2.2 Κρυσταλλική δομή των κεραμικών υλικών	17
2.3 Επεξεργασία των κεραμικών υλικών	20
2.3.1 Προετοιμασία του υλικού	20
2.3.2 Μορφοποίηση του υλικού	20
2.3.2.1 Συμπίεση (Pressing)	20
2.3.2.2 Συμπίεση με ξήρανση (Dry pressing)	20
2.3.2.3 Ισοστατική συμπίεση (Isostatic pressing)	21
2.3.2.4 Θερμή συμπίεση (Hot pressing)	21
2.3.2.5 Εκβολή (Extrusion)	21
2.3.3 Θερμική κατεργασία	21
2.3.3.1 Θέρμανση και απομάκρυνση των συνδετικών υλικών	21
2.3.3.2 Πυροσυσσωμάτωση (Sintering)	22
2.3.3.3 Εφύαλωση (Vitrification)	23
2.4 Θερμικές ιδιότητες των κεραμικών	24
2.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες των κεραμικών	26
2.5.1 Κεραμικά μονωτικά υλικά	26

2.5.2 Κεραμικά υλικά για πυκνωτές	27
2.5.3 Κεραμικοί ημιαγωγοί	28
2.5.4 Κεραμικά και πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο	29
2.6 Γυαλιά	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂)

3.1 Γενικά	31
3.2 Κρυσταλλική δομή	31
3.3 Ιδιότητες του TiO ₂	33
3.4 Χρήσεις	34
3.4.1 Χρώματα	34
3.4.2 Καλλυντικά και Φάρμακα	35
3.4.3 Καθαρισμός του αέρα και του νερού	35
3.4.4 Φωτοβολταϊκά συστήματα (DSSC)	35
3.4.5 Ολοκληρωμένα κυκλώματα (MTOS)	36
3.4.6 Αισθητήρες υδρογόνου	37
3.5 Βιομηχανική παραγωγή	37
3.5.1 Διαδικασία θεικών	37
3.5.2 Διαδικασία χλωριόντων	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Το Λίθιο και το Ανθρακικό Λίθιο (LiCO₃)

4.1 Το μέταλλο Λίθιο	39
4.1.1 Γενικά.....	39
4.1.2 Χρήσεις.....	39
4.1.3 Ιδιότητες του Li.....	40
4.1.4 Βιολογικές ιδιότητες.....	41
4.1.5 Παρασκευή.....	41
4.1.6 Ενώσεις του Li.....	41
4.2 Το οξείδιο του σαμαρίου (Sm ₂ O ₃).....	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Πειραματική Διαδικασία Παραγωγή των δειγμάτων, Επεξεργασία και Μετρήσεις

5.1 Προετοιμασία των υλικών.....	44
5.2 Μορφοποίηση - Κατασκευή δισκίων	45
5.3 Όργανα μετρήσεων.....	49
5.3.1 HP 4284A Precision LCR Meter (γέφυρα μέτρησης LCR)	49
5.3.2 HP 16451B Dielectric Test Fixture (Κελί μετρήσεων)	50
5.3.3 Φούρνος Nabertherm R 60/750/12 με ελεγκτή B170 (MB1)	51

5.3.4 Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)	53
5.4 Θερμική επεξεργασία των δισκίων	55
5.5 Διαδικασία των μετρήσεων.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματικά αποτελέσματα	
6.1 Εξαρτηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη σύσταση του μίγματος.....	60
6.2 Εξαρτηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη θερμική επεξεργασία	63
6.3 Κρυσταλλική δομή του υλικού – αποτελέσματα XRD.....	74
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	81
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Διαδικασία χρήσης του φούρνου της Nabertherm R 60/750/12 με ελεγκτή B170 (MB1).....	89
Βιβλιογραφία	93

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να μελετήσει τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) μετά την ανάμιξη του με ανθρακικού λιθίου (LiCO_3) σε διάφορες αναλογίες και να διερευνήσει την επίδραση της θερμικής κατεργασίας σε αυτά.

Το υλικό σε κάθε περίπτωση ήταν σε μορφή κονιάς. Αυτή συμπίεστηκε και μορφοποιήθηκε σε δισκία, τα οποία στη συνέχεια θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες από 600°C έως 1000°C για τρεις ώρες. Οι μετρήσεις των διηλεκτρικών μεγεθών στα δισκία έγιναν με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με τη χρήση του παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος, ενώ η μελέτη της χημικής σύστασης των δειγμάτων βασίστηκε στη μέθοδο του XRD.

Η εργασία χωρίζεται σε έξι (6) κεφάλαια. Στο πρώτο (1°) γίνεται μία εισαγωγή στις ιδιότητες των διηλεκτρικών υλικών, τα μεγέθη που τις περιγράφουν και τους μηχανισμούς που τις επηρεάζουν. Στο δεύτερο (2°) κεφάλαιο παρουσιάζονται οι ιδιότητες και ορισμένες μέθοδοι παρασκευής των κεραμικών υλικών. Το τρίτο (3°) και το τέταρτο (4°) κεφάλαιο αναφέρονται στα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία, το TiO_2 και το (LiCO_3) αντίστοιχα. Στο πέμπτο (5°) κεφάλαιο παρουσιάζονται διεξοδικά τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας και περιγράφονται πλήρως οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις. Τέλος, τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τα συμπεράσματα παρατίθενται στο έκτο (6°) κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Μελέτη Διηλεκτρικών Υλικών

1.1 Διηλεκτρικά υλικά

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο (Η.Π.) μπορεί να διατηρηθεί με μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές απώλειες ισχύος μέσα σε ένα υλικό, τότε αυτό χαρακτηρίζεται ως *διηλεκτρικό* ή ηλεκτρικός μονωτής. Στην πραγματικότητα το διηλεκτρικό δεν είναι ιδανικός μονωτής, αφού κάποιος αριθμός ηλεκτρονίων το διαπερνά. Εξαιτίας των διαδικασιών αλλαγής πολικότητας του υλικού, μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται ως θερμότητα.

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

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

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

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

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

1.2 Διηλεκτρικά μεγέθη

1.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων

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

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου ε_0 : διηλεκτρική σταθερά του κενού και $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m.

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

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

όπου ε : απόλυτη διηλεκτρική σταθερά ή επιτρεπτότητα που δίνεται από τη σχέση: $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$, όπου ε_r : σχετική διηλεκτρική σταθερά ή σχετική επιτρεπτότητα.

1.2.2 Σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ε_r)

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

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \right) - j \cdot \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \right) = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$$

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

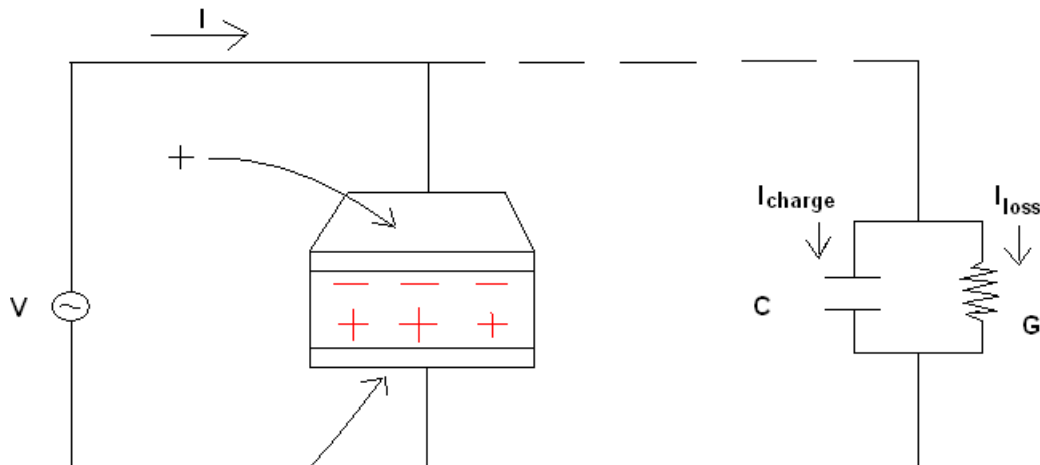
Το ε_r'' εκφράζει τις απώλειες του υλικού και αποτελεί ένδειξη για το πόσο πολικά χαλαρό αναμένεται ότι θα αποδειχθεί το υλικό ως προς το εξωτερικά επιβαλλόμενο Η.Π. Σημειώνουμε ότι χαλαρό υλικό σε μια συχνότητα έχουμε όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός πόλωσης του υλικού είναι ικανός να ακολουθεί τις μεταβολές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

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

1.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς

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

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



Σχήμα 1.1: Ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας παράλληλα με αγωγιμότητα

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

$$I = I_{charge} + I_{loss} = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C + G) = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r' + G) \Rightarrow$$

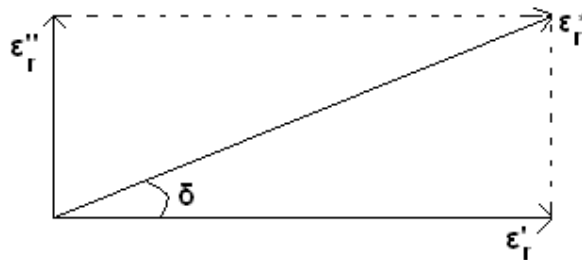
$$I = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r' + \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r'') = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot (\epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'') = V(j \cdot \omega \cdot C_0) \cdot \epsilon_r$$

όπου $G = \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r'' \Leftrightarrow \epsilon_r'' = \frac{G}{\omega \cdot C_0}$ και $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$

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

1.2.4 Εφαπτομένη απωλειών

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

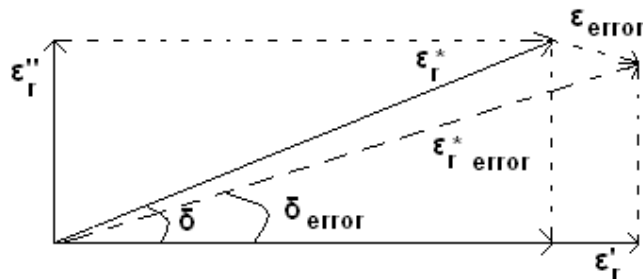


Σχήμα 1.2: Διανυσματικό διάγραμμα της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς

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

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

Για τα ισχυρά μονωτικά υλικά, το διάνυσμα ϵ_r^* προσεγγίζει αυτό του ϵ_r' , ενώ η $\tan \delta$ τείνει στο μηδέν. Έτσι, όταν το μέτρο του διανυσματικού σφάλματος ϵ_{error} της μετρητικής διάταξης γίνει μεγαλύτερο του μέτρου του ϵ_r'' του μετρούμενου υλικού, η συνολικά μετρούμενη γωνία δ_{error} μπορεί να εμφανισθεί και ως αρνητική.



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

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

1.3 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών

Οι κύριες διηλεκτρικές ιδιότητες των μονωτικών υλικών είναι οι παρακάτω:

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

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

1.3.1 Ειδική αγωγιμότητα όγκου (σ) & ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα (σ_e)

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

1.3.2 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά

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

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

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

όπου

- E_m : μέγιστη τιμή πεδιακής έντασης του Η.Π.
- $\tan \delta$: εφαπτομένη απωλειών ή συντελεστής απορρόφησης ή διηλεκτρικές απώλειες.

Η εφαπτομένη απωλειών εκφράζει τη συμπεριφορά του υλικού για δεδομένες συνθήκες συχνότητας πεδίου, θερμοκρασίας κ.λ.π. Η γωνία δ δείχνει τη χρονική προπορεία με την οποία το διηλεκτρικό υλικό παρακολουθεί τη μεταβολή του πεδίου σε ένα πυκνωτή, εν συγκρίσει με τη λειτουργία του πυκνωτή εάν είχε διηλεκτρικό το κενό. Συγκεκριμένα σε ένα πυκνωτή που το διηλεκτρικό μέσο είναι ένα μονωτικό υλικό, η τιμή της εφαπτομένης απωλειών ισούται με το λόγο της ενέργειας που απορροφάται από το πεδίο (κυρίως με τη μορφή θερμότητας) προς την ενέργεια που αποθηκεύεται και ανακτάται από τους οπλισμούς του πυκνωτή σε κάθε περίοδο.

1.3.3 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών

Στο συνεχές πεδίο έχει σημασία να είναι μικρή η τιμή των μεγεθών σ και σ_e , ενώ στο εναλλασσόμενο πεδίο αναζητούμε υλικά με μικρό ε_r και $\tan \delta$ στις συχνότητες λειτουργίας που ενδιαφέρουν άμεσα. Η διηλεκτρική αντοχή ισούται με τη μέγιστη πεδιακή ένταση ($E_{\delta, \max}$) η οποία μπορεί να εφαρμοστεί στο υλικό χωρίς αυτό να χάσει τις μονωτικές του ιδιότητες. Το μέγεθος αυτό έχει βαρύτητα στην επιλογή υλικών για εφαρμογές σε διατάξεις

υψηλών τάσεων. Εκτός από το κόστος και τη θερμική αντοχή, κριτήρια αποφασιστικής σημασίας για την αξιολόγηση των μονωτικών υλικών και την επιλογή τους στις διάφορες εφαρμογές είναι οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες, δηλαδή τα μεγέθη: σ , σ_e , ϵ_r , $\tan\delta$ και E_δ .

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

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

Στις ηλεκτρικές μονώσεις υψηλών τάσεων σημαντικότερη είναι η μεγάλη διηλεκτρική αντοχή για την αποφυγή της ηλεκτρικής διάσπασης. Στους πυκνωτές επιδιώκεται η χρησιμοποίηση διηλεκτρικού από κατάλληλο μονωτικό υλικό, ώστε να αποκτούν μεγάλη χωρητικότητα και να εξασφαλίζεται η αποθήκευση μεγάλου φορτίου στους οπλισμούς τους. Έτσι, εκτός από μεγάλη διηλεκτρική αντοχή, το διηλεκτρικό υλικό πρέπει να έχει και μεγάλη ϵ_r , καθώς και τη δυνατότητα μορφοποίησης σε λεπτά πάχη.

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

1.3.4 Οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί – μηχανισμοί πόλωσης

Σε χρονικά μεταβαλλόμενα συστήματα έχουμε ταυτόχρονη εμφάνιση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα διαδίδεται στον ελεύθερο χώρο με ταχύτητα:

$c = 3 \cdot 10^8 \frac{m}{sec}$, διαθέτει ενεργειακό περιεχόμενο σε ευρύ φάσμα μηκών κύματος ($\lambda=c/f$) και

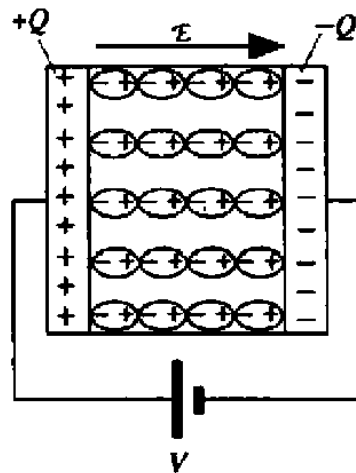
φυσικά όσο αυξάνεται η συχνότητα τόσο μειώνεται το μήκος κύματος.

Πολλά από τα θέματα που αναφέρονται στη διάδοση κύματος, συνδέονται με τη διηλεκτρική σταθερά των υλικών. Για παράδειγμα κατά την μετάβαση ενός κύματος από τον ελεύθερο χώρο στο εσωτερικό ενός υλικού, παρουσιάζεται μια μεταβολή της μιγαδικής αντίστασης στην επιφάνεια, οπότε μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο διαθλάται και μεταδίδεται μέσα στο υλικό. Στο εσωτερικό του υλικού η ταχύτητα και το μήκος κύματος μειώνονται και ισχύει για τον δείκτη διάθλασης:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \Leftrightarrow \frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\epsilon_r}. \text{ Σε ένα χαλαρό υλικό αναμένεται κατά την εισαγωγή του να}$$

υπάρχει απώλεια ενέργειας, ενώ κατά τη μεταφορά του κύματος στο εσωτερικό υπάρχει απόσβεση της έντασης του κύματος.

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



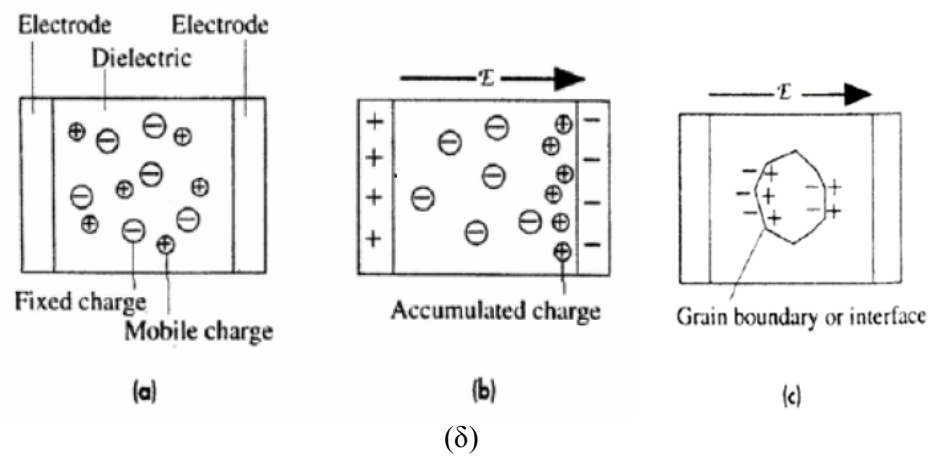
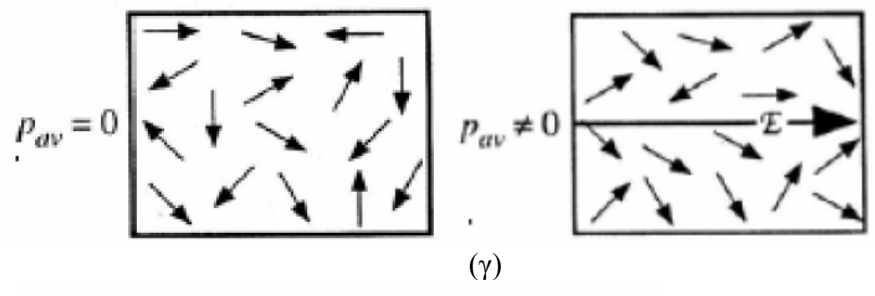
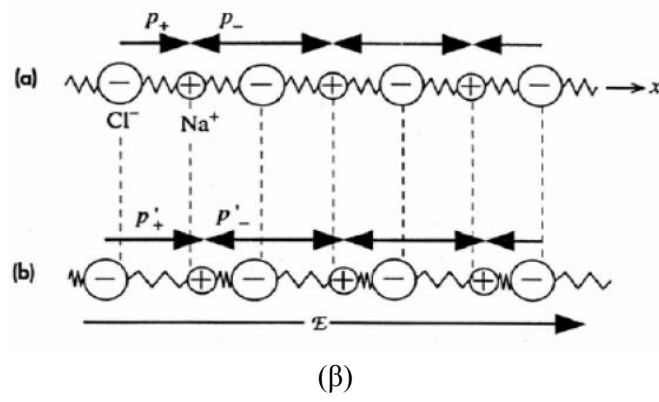
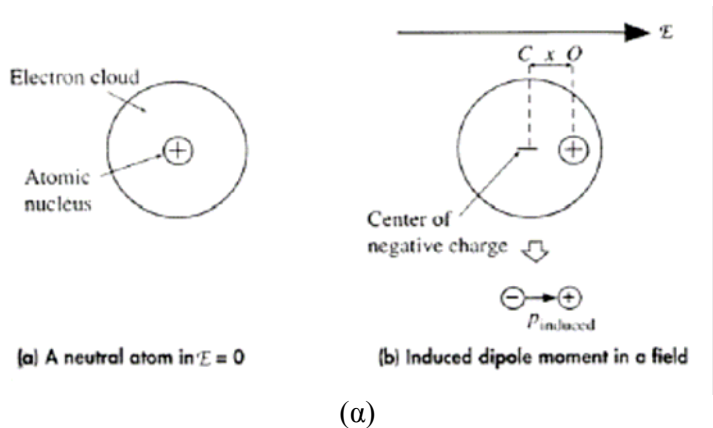
Σχήμα 1.4: Συμπεριφορά του διηλεκτρικού υλικού όταν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο

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

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

- Η **ιοντική πόλωση** αναφέρεται σε υλικά τα μόρια των οποίων διαμορφώνουν ιόντα που δε διαχωρίζονται από ασθενή Η.Π. ή χαμηλές θερμοκρασίες (ιοντικές ενώσεις). Εκτός από την ηλεκτρονική πόλωση που προκαλείται σε τέτοια μόρια από ένα Η.Π., εμφανίζονται επίσης και ελαστικές μετατοπίσεις των ιόντων δημιουργώντας επιπλέον δίπολα (σχήμα 1.5β). Ο μηχανισμός αυτός λειτουργεί μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες (10^{12} - 10^{13} Hz) και είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.
- Η **διπολική πόλωση (πόλωση προσανατολισμού)** αναφέρεται σε υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, με τους προσανατολισμούς στατιστικά ομοιόμορφα κατανομημένους, λόγω της δράσης της θερμικής ενέργειας. Έτσι χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου η συνολική πόλωση είναι μηδέν. Όμως κάτω από την επιρροή του Η.Π., τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, οπότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση του P με το E του Η.Π (σχήμα 1.5γ). Είναι αρκετά γρήγορος μηχανισμός και μπορεί να ακολουθήσει σε συχνότητες της τάξης των 10^{11} - 10^{12} Hz. Επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εξασθενεί.
- Η **διεπιφανειακή πόλωση** παρατηρείται κυρίως σε μονωτικά υλικά που αποτελούνται από διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά όπως το χαρτί (κυτταρίνη) εμβαπτισμένο σε έλαιο. Ο κακός συνδυασμός διαφορετικών διηλεκτρικών υλικών προκαλεί, υπό την επίδραση ενός Η.Π., απόθεση κινούμενων θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών, διαμορφώνοντας έτσι κάποια είδη δίπολων (σχήμα 1.5δ). Το φαινόμενο αυτό είναι αργό και γίνεται αντιληπτό στο φάσμα των συχνοτήτων ισχύος (μέχρι 1kHz). Η μεταφορά φορτίων από στάθμη σε στάθμη μπορεί επίσης να βοηθήσει στη δημιουργία πόλωσης. Είναι μια διαδικασία αργή, έντονα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και συναντάται συνήθως στις εφαρμογές ισχύος των μονωτικών υλικών.

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



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

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

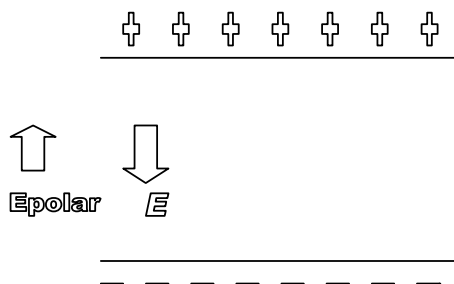
Τα φαινόμενα συντονισμού συνήθως συνδέονται με την ηλεκτρονική ή ατομική πόλωση. Τα φαινόμενα χαλάρωσης αναπτύσσονται κατά την πόλωση προσανατολισμού και τη διεπιφανειακή πόλωση και συνδέονται με τη μετατόπιση ιόντων, δίπολων ή και χωρικών φορτίων στον όγκο του υλικού.

1.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις

1.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό

Η χωρητικότητα ενός ζεύγους παράλληλων φορτισμένων πλακών αυξάνεται όταν εισάγουμε ένα διηλεκτρικό υλικό. Ως γνωστό, η χωρητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του Η.Π. μεταξύ των πλακών ($Q=CV$) και η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το ενεργό Η.Π. (effective). Επίσης ξέρουμε ότι το διηλεκτρικό χαρακτηρίζεται από τη σχετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_r και η χωρητικότητα πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα αυτό. Γενικά για την χωρητικότητα ισχύει:

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



Σχήμα 1.6: Παράλληλες φορτισμένες πλάκες

$$\text{Ισχύουν: } E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{V}{d}, \quad E_{\text{effective}} = E - E_{\text{polarization}} = \frac{\sigma}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0},$$

όπου σ : η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου.

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

Στα διηλεκτρικά υλικά έχουμε δύο ειδών απώλειες:

- i) Ωμικές απώλειες: Υπάρχει διαφορά μεταξύ αντίστασης όγκου (R_V) και επιφανειακής αντίστασης (R_S). Η συνολική αντίσταση είναι: $R_{\text{total}} = \frac{R_V \cdot R_S}{R_V + R_S}$. Οι ωμικές απώλειες

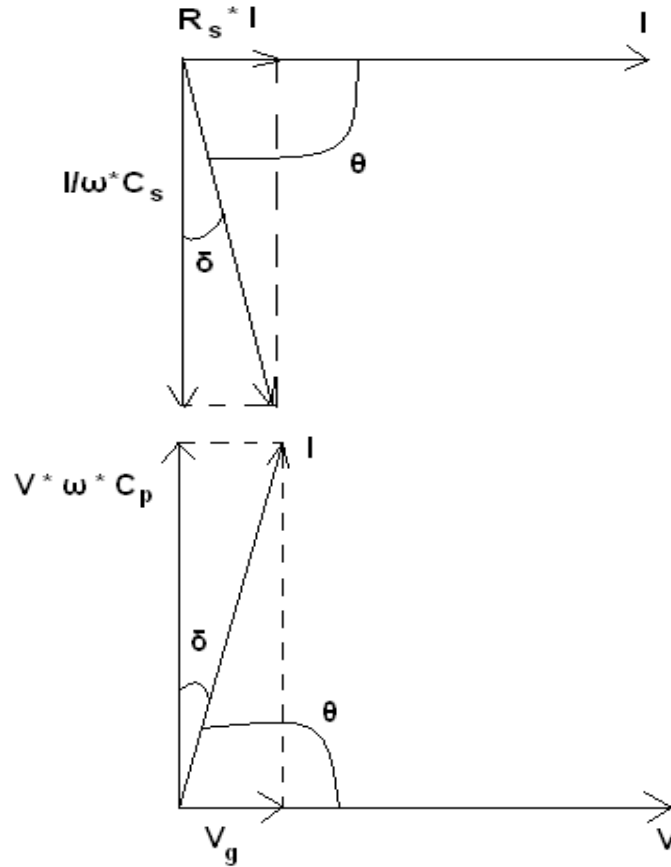
γίνονται αισθητές με την αύξηση της θερμοκρασίας του μονωτήρα, που είναι συχνά αξιοσημείωτη.

- ii) Διηλεκτρικές απώλειες: Είναι το αποτέλεσμα αλλαγής της πολικότητας των στοιχειωδών τμημάτων του διηλεκτρικού που οφείλεται στην αλλαγή της φοράς του πεδίου σε κάθε περίοδο. Η αλλαγή αυτή προκαλεί ταλαντώσεις που παράγουν θερμότητα λόγω τριβής, άρα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται σε θερμότητα. Το ποσό των απωλειών είναι: $P = V_{\text{rms}}^2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C \cdot \tan \delta$, όπου $\tan \delta$ είναι ένα μέτρο των διηλεκτρικών απωλειών, εξαρτώμενο από τη συχνότητα.

1.4.2 Σύγκριση σειριακού και παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος

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

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



Σχήμα 1.7: Διανυσματικό διάγραμμα ρευμάτων και τάσεων
α) σειριακό και β) παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

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

Σχέση μεταξύ σειριακών και παράλληλων μεγεθών:

$$\tan \delta = \omega \cdot R_s \cdot C_s = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p}, \quad \tan \delta = \cot \theta = \frac{X_p}{R_p} = \frac{G}{\omega \cdot C_p} = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Αντικαθιστώντας βρίσκουμε τη σχέση μεταξύ παράλληλης χωρητικότητας και σειριακών μεγεθών:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \tan^2 \delta} \Rightarrow C_p = \frac{1}{1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2}$$

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

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

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

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

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

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

1.4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία καταγράφει τη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού με την συχνότητα και τη θερμοκρασία. Η μελέτη αυτή προδιαγράφει την ικανότητα μόνωσης του υλικού, αφού λαμβάνει υπ' όψιν την εκδήλωση φαινομένων χαλάρωσης στις λειτουργικές συνθήκες των εξεταζόμενων υλικών. Τα φαινόμενα χαλάρωσης μεταβάλλουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού και επιτρέπουν την αποθήκευση περισσότερης ηλεκτρικής ενέργειας στον όγκο του.

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

Όλες οι διαδικασίες πόλωσης ελαττώνουν τα ηλεκτρικά φορτία στα ηλεκτρόδια, μόλις εφαρμοστεί μια τάση. Από την παραπάνω εξίσωση (1) προκύπτει πως η πόλωση P θα αλλάξει ή θα εξαφανιστεί αν το Η.Π. αλλάξει ή μηδενιστεί αντίστοιχα. Σε οποιοδήποτε

διηλεκτρικό ($\chi > 0$) μια οποιαδήποτε μείωση του E θα οδηγήσει σε σταδιακή αποπόλωση ή χαλάρωση (μείωση της πόλωσης). Με αυτό τον τρόπο, οι διηλεκτρικές ιδιότητες γίνονται δυναμικές ποσότητες, που μπορούν να ποσοτικοποιηθούν στο πεδίο του χρόνου ή της συχνότητας. Λεπτομερής ανάλυση και παράθεση ποσοτικών σχέσεων των διηλεκτρικών μεγεθών τόσο στο πεδίο του χρόνου όσο και της συχνότητας γίνεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α στο τέλος του παρόντος συγγράμματος.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι διηλεκτρικές ποσότητες εξαρτώνται λίγο ως πολύ από τη θερμοκρασία και γι' αυτό είναι ανάγκη να λαμβάνεται υπόψη σε οποιαδήποτε σύγκριση ή μέτρηση αυτών των ποσοτήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μελέτη Κεραμικών Υλικών

2.1 Κεραμικά υλικά

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

Τα κεραμικά είναι ανόργανα, μη μεταλλικά υλικά αποτελούμενα από μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία, κυρίως οξυγόνο, που συνδέονται μεταξύ τους με ιοντικούς κύρια και σε μικρότερο βαθμό με ομοιοπολικούς δεσμούς. Γενικά είναι σκληρά και εύθραυστα με χαμηλή αντοχή στην παραμόρφωση (toughness) και μικρή ολκιμότητα (ductility). Είναι καλοί ηλεκτρικοί και θερμικοί μονωτές λόγω της έλλειψης ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Εμφανίζουν υψηλά σημεία τήξης και σταθερότητα ακόμα και σε ακραίες συνθήκες εξαιτίας της σταθερότητας των δεσμών τους. Για αυτές τους τις ιδιότητες τα κεραμικά είναι πολύ χρήσιμα σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα σημεία τήξης κάποιων κεραμικών υλικών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 2.1):

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

Πίνακας 2.1: Σημεία τήξης «απλών» κεραμικών υλικών

Τα κεραμικά μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα παραδοσιακά κεραμικά και τα προηγμένης τεχνολογίας κεραμικά. Τα παραδοσιακά κατασκευάζονται από τρία κυρίως υλικά: άργιλο, οξειδίο του πυριτίου (silica – SiO₂) και αστρίους (feldspar). Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα τούβλα, τα κεραμίδια και η πορσελάνη η οποία χρησιμοποιείται και στην κατασκευή μονωτήρων. Τα προηγμένης τεχνολογίας κεραμικά έχουν σαφώς καθορισμένη χημική σύσταση (καθαρά κεραμικά – compounds) και η ευρεία χρήση τους οφείλεται στις θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

2.2 Κρυσταλλική δομή των κεραμικών

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

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

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

όπου X_a και X_b οι ηλεκτροαρνητικότητες των ατόμων A και B.

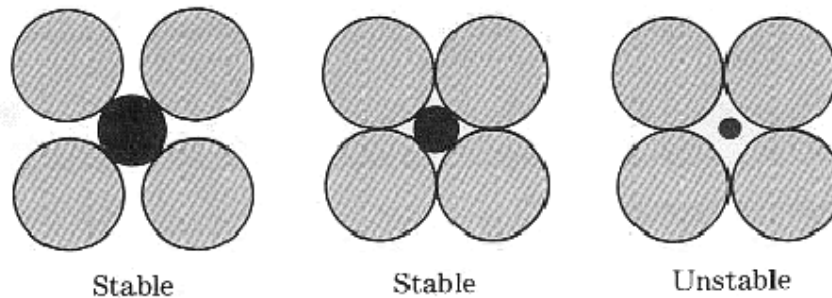
Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του ιοντικού χαρακτήρα των δεσμών. Το ποσοστό αυτό διαφέρει σημαντικά ακόμα και μεταξύ των «απλών» κεραμικών και είναι σημαντικό γιατί καθορίζει σε κάποιο βαθμό την κρυσταλλική δομή του υλικού. Παραδείγματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 2.2).

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

Πίνακας 2.2: Ποσοστό ιονικών και ομοιοπολικών δεσμών σε «απλά» κεραμικά

Όταν υπάρχει ιοντικός δεσμός μεταξύ ατόμων, οι ενέργειες τους μειώνονται λόγω του σχηματισμού των ιόντων και του χημικού τους δεσμού στη συνέχεια. Επιπλέον, όσο πιο κοντά είναι μεταξύ τους τα ιόντα, τόσο πιο ευσταθής είναι η κατάσταση του υλικού και αυτό πιο αδρανές. Για λόγους σταθερότητας, όσο το δυνατόν περισσότερα ανιόντα (προέρχονται από τα μη μεταλλικά στοιχεία), περιβάλλουν ένα κεντρικό κατιόν (προέρχεται από τα μεταλλικά στοιχεία). Όμως τα ανιόντα πρέπει να είναι «σε επαφή» με το κατιόν, αλλιώς αυτό μπορεί να κινείται ανάμεσα τους και τότε η δομή είναι ασταθής. Το αριθμητικό μέγεθος που περιγράφει το παραπάνω είναι ο λόγος των ακτίνων του κεντρικού κατιόντος προς των

περιφερειακών ανιόντων. Όταν τα ανιόντα εφάπτονται μεταξύ τους και με το κεντρικό κατιόν τότε ο λόγος ονομάζεται κρίσιμος λόγος ακτίνων (critical radius ratio). Για να είναι σταθερή η δομή πρέπει ο λόγος να είναι μεγαλύτερος ή ίσος της κρίσιμης τιμής (Σχήμα 2.1).



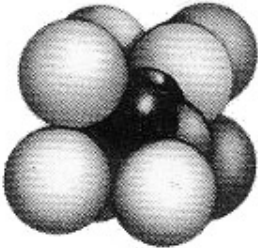
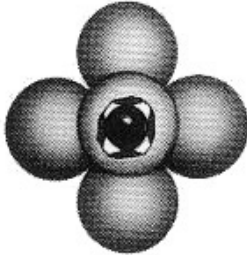
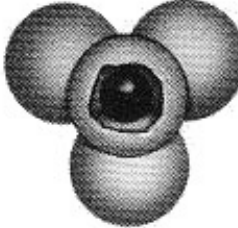
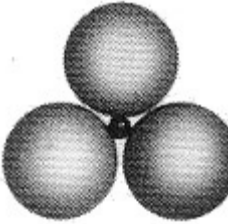
Σχήμα 2.1: Σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής σε σχέση με τον λόγο ακτίνων κατιόντος και ανιόντων

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

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

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

Οι δομές που προκύπτουν για κάθε υλικό ποικίλλουν ως προς το σχήμα και ως προς τις διαστάσεις. Η κυβική, η οκταεδρική, η τετραεδρική, και η τριγωνική δομή είναι αυτές που συναντούνται πιο συχνά. Για 8, 6, 4 και 3 ανιόντα γύρω από το κεντρικό κατιόν έχουμε τους κρίσιμους λόγους ακτίνων και τις δομές που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 2.3).

Διάταξη ανιόντων γύρω από το κεντρικό κατιόν	Κρίσιμος λόγος ακτίνων	Κρυσταλλική δομή
Γωνίες κύβου	0,732	 A central black sphere is surrounded by eight white spheres in a cubic arrangement.
Γωνίες οκτάεδρου	0,414	 A central black sphere is surrounded by six white spheres in an octahedral arrangement.
Γωνίες τετράεδρου	0,225	 A central black sphere is surrounded by four white spheres in a tetrahedral arrangement.
Γωνίες τριγώνου	0,155	 A central black sphere is surrounded by three white spheres in a triangular arrangement.

Πίνακας 2.3: Κρίσιμος λόγος ακτίνων και κρυσταλλική δομή για 8, 6, 4 και 3 ανιόντα γύρω από το κατιόν

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές των πυριτικών υλικών (silicates), δηλαδή των υλικών που περιέχουν πυρίτιο και οξυγόνο ως κύρια στοιχεία. Το θεμελιώδες δομικό στοιχείο τους είναι η πυριτική ρίζα SiO_4^{4-} που έχει τετραεδρική μορφή. Ο δεσμός Si-O είναι 50% ιοντικός και 50% ομοιοπολικός, και εξαιτίας αυτού κάθε οξυγόνο έχει ένα διαθέσιμο ηλεκτρόνιο. Έτσι μπορούν να σχηματιστούν δεσμοί με διάφορα στοιχεία και να αναπτυχθούν κρύσταλλοι προς διάφορες κατευθύνσεις.

2.3 Επεξεργασία των κεραμικών υλικών

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

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

2.3.1 Προετοιμασία του υλικού

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

2.3.2. Μορφοποίηση του υλικού

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

2.3.2.1 Συμπίεση (Pressing)

Το υλικό το οποίο βρίσκεται σε μορφή κονίας τοποθετείται σε συμπαγές καλούπι και του ασκείται η επιθυμητή πίεση για το κατάλληλο χρονικό διάστημα. Έτσι παίρνουμε προϊόντα με τις απαιτούμενες για την εφαρμογή διαστάσεις.

2.3.2.2 Συμπίεση με ξήρανση (Dry pressing)

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την κατασκευή υλικών με πολύ μεγάλη θερμική αντοχή (high-heat-resistant-materials) και κεραμικών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Στο καλούπι μαζί με το υλικό προστίθεται μικρή ποσότητα από νερό ή κάποιο οργανικό συνδετικό υλικό (binder). Με την πίεση που ασκείται στο καλούπι, το υλικό παίρνει την επιθυμητή μορφή και ταυτόχρονα αποβάλλεται μεγάλη ποσότητα νερού ή binder. Με την θερμική επεξεργασία που θα ακολουθήσει αυτό θα απομακρυνθεί εντελώς. Η

μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται γιατί προσφέρει ομοιομορφία και μεγάλη ταχύτητα παραγωγής. Μέχρι πέντε χιλιάδες κομμάτια το λεπτό μπορούν να παρασκευασθούν στη βιομηχανία με εφαρμογή της.

2.3.2.3 Ισοστατική Συμπίεση (Isostatic pressing)

Το υλικό τοποθετείται σε ένα εύκαμπτο αεροστεγές καλούπι στο οποίο ασκείται υδραυλική συμπίεση. Με την πίεση η κονία συμπυκνώνεται σε όλες τις κατευθύνσεις ομοιόμορφα και το τελικό προϊόν έχει το επιθυμητό σχήμα.

2.3.2.4 Θερμή συμπίεση (Hot pressing)

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

2.3.2.5 Εκβολή (Extrusion)

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

2.3.3 Θερμική κατεργασία

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

2.3.3.1 Θέρμανση και απομάκρυνση των συνδετικών υλικών

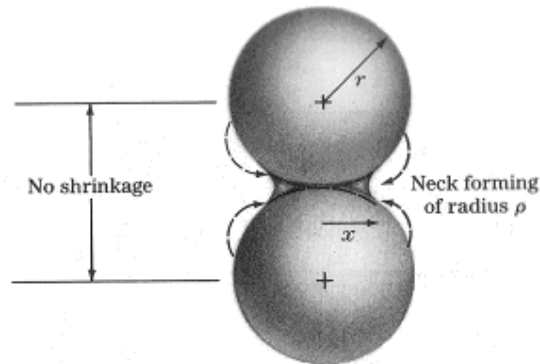
Ο σκοπός της διεργασίας αυτής είναι η απομάκρυνση της υγρασίας πριν το υλικό θερμανθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες ώστε να μην υπάρξουν ρωγμές. Η θερμοκρασία εδώ είναι περίπου 100°C για αρκετά μεγάλο διάστημα που φτάνει ακόμα και τη μία μέρα για

μεγάλα κομμάτια. Για την απομάκρυνση των οργανικών συνδετικών υλικών (binder) χρειάζονται μεγαλύτερες θερμοκρασίες, περίπου 200 έως 300°C.

2.3.3.2 Πυροσυσσωμάτωση (Sintering)

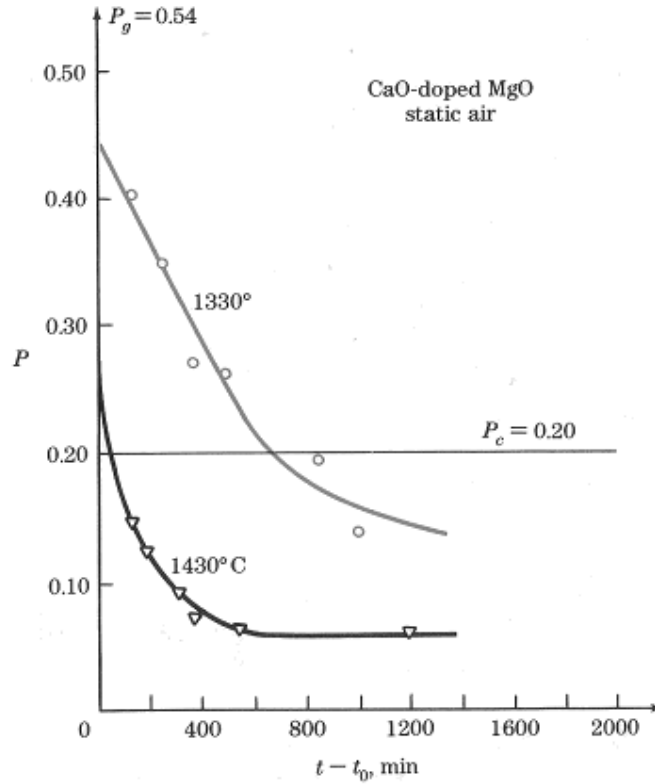
Έτσι ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία οι κόκκοι του υλικού ενώνονται μεταξύ τους με διάχυση στερεάς κατάστασης (solid-state diffusion). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα πορώδες σύνολο συμπιεσμένων κόκκων να μετατραπεί σε συμπαγές και σχεδόν ενιαίο υλικό (κεραμικό). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται αν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

Με τη μέθοδο αυτή, οι κόκκοι συνενώνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, τουλάχιστον 1000°C, οι οποίες όμως δεν ξεπερνούν το σημείο τήξης του υλικού. Στην πυροσυσσωμάτωση, μεταξύ γειτονικών κόκκων έχουμε διάχυση ατόμων και έτσι οι κόκκοι συνδέονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Το αποτέλεσμα της διάχυσης ατόμων μεταξύ της επιφάνειας δύο γειτονικών κόκκων κατά τη πυροσυσσωμάτωση. Η δημιουργία του «λαιμού» ενώνει τους δύο κόκκους.

Δεν μεταβάλλεται η κρυσταλλική δομή του υλικού, παρά μόνο στην επιφάνεια του κόκκου. Καθώς προχωράει η διαδικασία, όλο και μεγαλύτεροι, ανάλογα με την ενέργεια, κόκκοι σχηματίζονται και το υλικό γίνεται λιγότερο πορώδες. Επίσης, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα εξελίσσεται το φαινόμενο (Σχήμα 2.3). Στο τέλος της διαδικασίας, το υλικό φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας όπου το μέγεθος των κόκκων είναι σταθερό.



Σχήμα 2.3: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα του sintering.

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

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

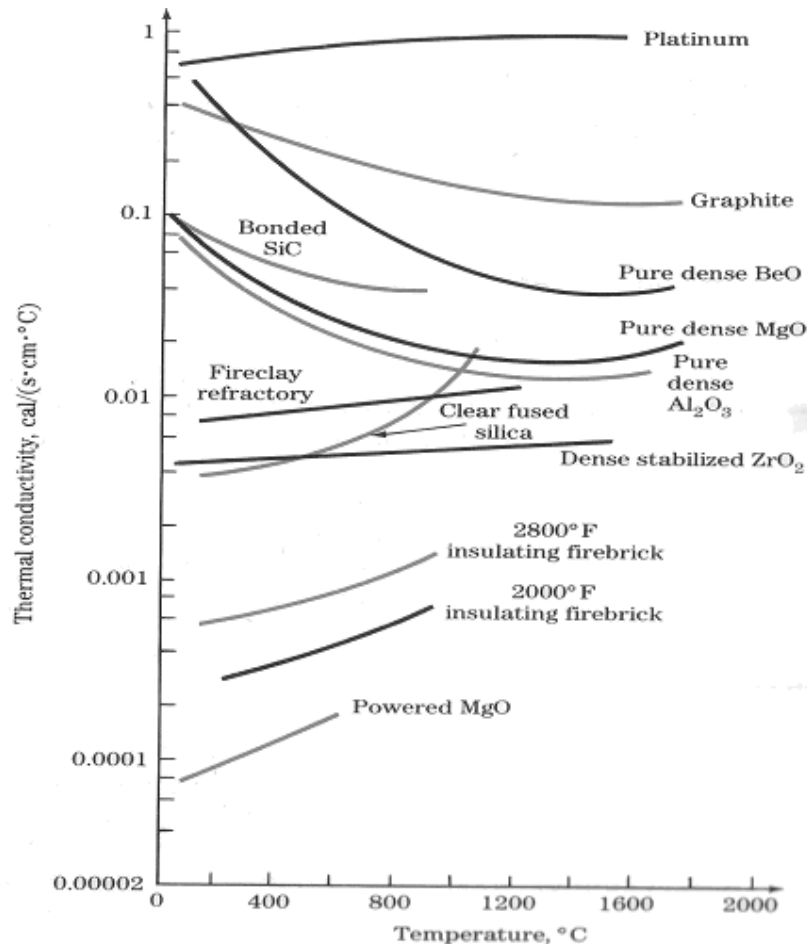
2.3.3.3 Εφύαλωση (Vitrification)

Κάποια κεραμικά προϊόντα, όπως η πορσελάνη, τα πήλινα αντικείμενα και ορισμένα κεραμικά που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική περιέχουν μία υαλώδη φάση (glass phase). Αυτή λειτουργεί σαν μέσο ώστε η διάχυση να συντελεστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι στο υπόλοιπο του κεραμικού. Κατά τη θέρμανση τους, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της εφύαλωσης. Τότε η υαλώδης φάση υγροποιείται και γεμίζει τους πόρους μεταξύ των κόκκων ενώ μπορεί να αντιδράσει και με κάποιους από αυτούς. Όταν το υλικό αφήνεται στη συνέχεια να κρυώσει, το υγρό στερεοποιείται και σχηματίζει ένα υαλώδες

πλέγμα που συνδέει τους κόκκους μεταξύ τους. Η διαδικασία αυτή δεν είναι επιθυμητή σε όλα τα κεραμικά υλικά.

2.4 Θερμικές ιδιότητες των κεραμικών

Τα περισσότερα κεραμικά υλικά έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα εξαιτίας των ισχυρών μεικτών δεσμών ιοντικού και ομοιοπολικού χαρακτήρα και είναι καλοί θερμικοί μονωτές. Στο σχήμα 2.4 φαίνονται οι θερμικές αγωγιμότητες κάποιων κεραμικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Εξαιτίας της μεγάλης θερμικής αντίστασης, τα κεραμικά υλικά χαρακτηρίζονται ως δύστηκτα (refractories) και είναι κατάλληλα για χρήση σε πολύ θερμό περιβάλλον, είτε αέριο, είτε υγρό. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία μετάλλων, γυαλιών και χημικών.

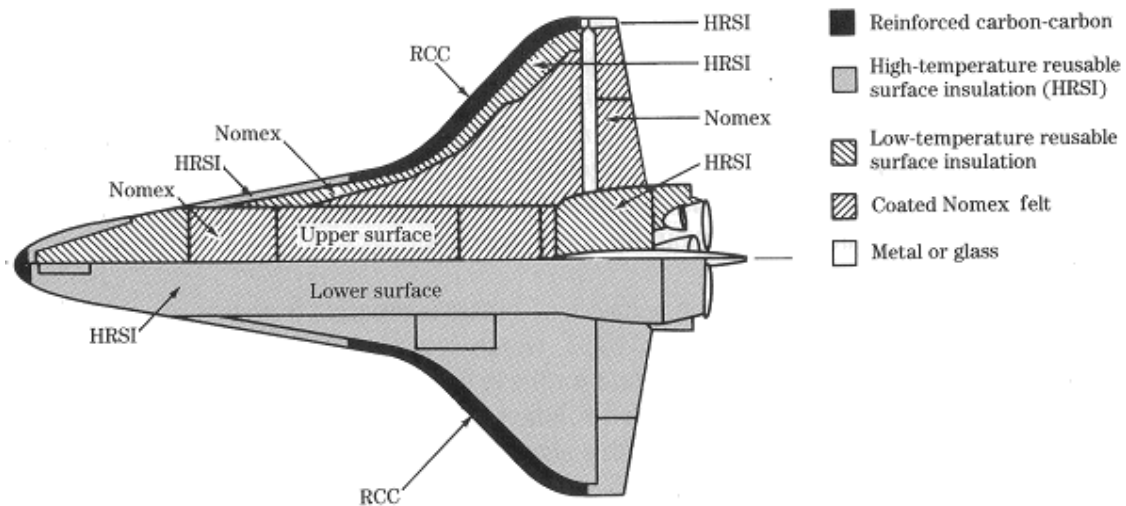


Σχήμα 2.4: Θερμική αγωγιμότητα κεραμικών υλικών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Τα «καθαρά» κεραμικά που έχουν υψηλά σημεία τήξης έχουν υψηλό κόστος για τη βιομηχανία και είναι δύσκολη η μορφοποίηση τους στα επιθυμητά σχήματα. Έτσι, χρησιμοποιούνται μείγματα κεραμικών υλικών. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν είναι υψηλή θερμική αντοχή, υψηλή πυκνότητα και μικρή παρουσία πόρων (porosity). Η πυκνότητα κυμαίνεται από 2.1gr/cm³ έως 3.3gr/cm³. Τα πυκνά και μη πορώδη κεραμικά έχουν μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση και δεν επιτρέπουν την εισχώρηση αέριων ή υγρών στην μάζα τους. Εξάιρεση αποτελούν τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται για μόνωση τα οποία χρειάζεται να είναι πορώδη.

Τα βιομηχανικά δύστηκτα κεραμικά διαχωρίζονται σε βασικά και όξινα. Τα βασικά αποτελούνται κυρίως από μαγνησία (MgO) και οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Χαρακτηρίζονται από υψηλές πυκνότητες, πολύ υψηλά σημεία τήξης και αντοχή σε όξινο περιβάλλον, όμως είναι αρκετά ακριβά. Τα όξινα βασίζονται στο οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) και του αλουμινίου (Al₂O₃). Έχουν εξίσου υψηλά σημεία τήξης, καθώς και μεγάλη μηχανική αντοχή και ακαμψία.

Κορυφαίο παράδειγμα της εξέλιξης των συστημάτων θερμικής προστασίας με κεραμικά είναι η χρήση τους στην άτρακτο των διαστημικών οχημάτων. Το 70% της εξωτερικής επιφάνειας καλύπτεται από κεραμικά που κατασκευάζονται από πυριτικές ίνες και αντέχουν σε θερμοκρασίες έως 1260°C. Μόνο ένα μικρό τμήμα της συνολικής επιφάνειας του οχήματος δεν προστατεύεται από κεραμικά (Σχήμα 2.5). Είναι χαρακτηριστικό ότι ένας τεχνικός μπορεί να κρατήσει ένα κομμάτι του υλικού μόλις 10 δευτερόλεπτα από τη στιγμή που θα βγει από το φούρνο που βρίσκεται σε θερμοκρασία 1260°C.



Σχήμα 2.5: Θερμική προστασία της ατράκτου διαστημικών οχημάτων

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

2.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες των κεραμικών

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

2.5.1 Κεραμικά μονωτικά υλικά

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

Η ηλεκτρική πορσελάνη (electrical porcelain) αποτελείται από 50% πηλό ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 25% πυριτία (SiO_2) και 25% αστρίους (feldspar - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Η σύσταση αυτή προσφέρει πλαστικότητα, μεγάλη θερμική αντοχή και πολύ χαμηλό κόστος. Το κύριο μειονέκτημα είναι οι μεγάλες απώλειες ισχύος συγκριτικά με άλλα υλικά οι οποίες οφείλονται στην μεγάλη κινητικότητα των αλκαλικών ιόντων.

Οι πορσελάνες στεατίτη (steatite porcelains) είναι καλά ηλεκτρικά μονωτικά υλικά γιατί έχουν μικρό συντελεστή απωλειών, δεν απορροφούν υγρασία και είναι συμπαγείς. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών.

Αποτελούνται από 90% ταλκ (talc) ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) και 10% πηλό. Μετά το ψήσιμο αποτελούνται από κρυστάλλους ενσταντίτη (enstatite - MgSiO_3) σε υαλώδες πλέγμα.

Ο φοστερίτης (fosterite) έχει τον χημικό τύπο Mg_2SiO_4 και συνεπώς δεν έχει αλκαλικά ιόντα στην υαλώδη φάση (vitreous phase). Έτσι, συγκριτικά με τον στεατίτη, έχει μεγαλύτερη αντίσταση και μικρότερο συντελεστή απωλειών με την αύξηση της θερμοκρασία. Επίσης σε μεγάλες συχνότητες έχει μικρότερο συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών ($\tan\delta$).

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

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των παραπάνω υλικών φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 2.4).

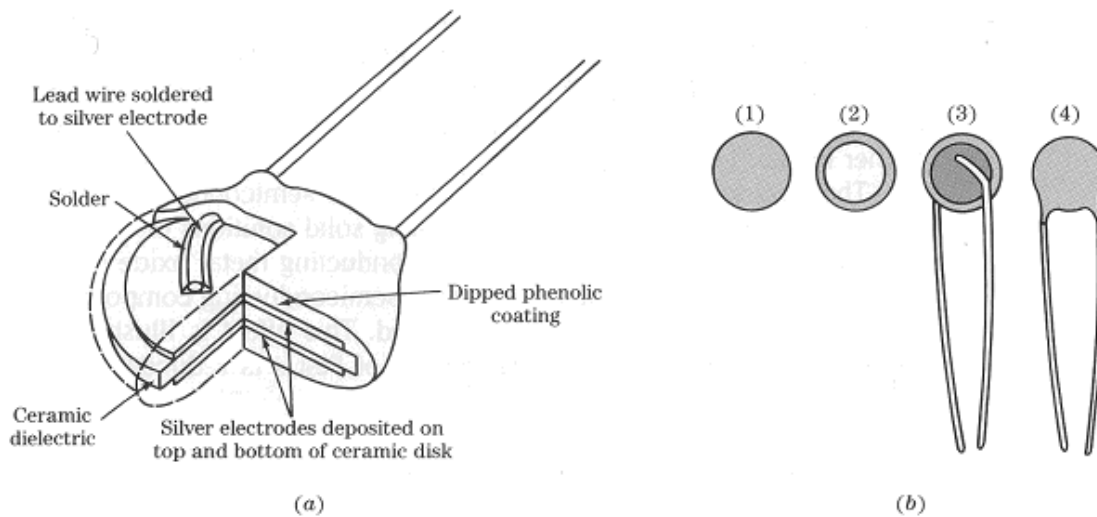
Υλικό	Ειδική Αντίσταση Όγκου ($\Omega\cdot\text{m}$)	Διηλεκτρική Αντοχή (kV/mm)	Διηλεκτρική Σταθερά κ		Συντελεστής Απωλειών ($\tan\delta$)	
			60Hz	1MHz	60Hz	1MHz
Ηλεκτρική πορσελάνη	$10^{11}-10^{13}$	2-12	6		0,06	
Στεατίτης	$>10^{12}$	6-11	6	6	0,008-0,09	0,007-0,025
Φοστερίτης	$>10^{12}$	9,8		6		0,001-0,002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

Πίνακας 2.4: Ηλεκτρικές ιδιότητες μονωτικών κεραμικών

2.5.2. Κεραμικά υλικά για πυκνωτές

Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σαν διηλεκτρικά σε πυκνωτές. Η πιο συνήθης εφαρμογή τους είναι σε πυκνωτές με οπλισμούς σε σχήμα δίσκου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6α. Αυτοί οι πολύ μικροί επίπεδοι κεραμικοί πυκνωτές φέρουν σαν διηλεκτρικό τιτανικό βάριο (BaTiO_3) με κάποιες προσμίξεις. Το BaTiO_3 χρησιμοποιείται λόγω της

υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς του, μεταξύ 1200 και 1500. Με κατάλληλες προσμίξεις μπορεί να φτάσει τιμές μερικών χιλιάδων.



Σχήμα 2.6: (α) Μέρη δισκοειδούς πυκνωτή, (β) Στάδια κατασκευής δισκοειδούς πυκνωτή

Το Σχήμα 2.6β απεικονίζει τα στάδια της κατασκευής ενός τύπου κεραμικών πυκνωτών. Σε αυτό το είδος μία επιστρωση από ασήμι σε κάθε μία από τις δύο επιφάνειες του κεραμικού δίσκου παίζει το ρόλο των δύο ακροδεκτών. Για πολύ μεγάλες χωρητικότητες σε μικρές διαστάσεις έχουν αναπτυχθεί συστήματα πολλαπλών στρώσεων μετάλλου και κεραμικού. Οι κεραμικοί πυκνωτές βρίσκουν εφαρμογή και στα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Προσφέρουν μεγαλύτερη χωρητικότητα ανά μονάδα επιφανείας και μπορούν να προστεθούν στο κύκλωμα με μία απλή διαδικασία συγκόλλησης.

2.5.3 Κεραμικοί ημιαγωγοί

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

Στο NTC θερμίστορ η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το θερμίστορ γίνεται πιο αγώγιμο όπως και οι ημιαγωγοί πυριτίου. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στην κατασκευή των NTC θερμίστορ

είναι οξείδια των Mn (μαγγάνιο), Ni (νικέλιο), Fe (σίδηρος), Co (κοβάλτιο) και Cu (χαλκός), τα οποία έχουν υποστεί πυροσυσσωμάτωση.

Για να επιτευχθεί το κατάλληλο εύρος της αγωγιμότητας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται συνδυασμοί των παραπάνω υλικών. Η ανάμιξη τους γίνεται όταν είναι σε στερεό διάλυμα (solid solution). Το οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4) εμφανίζει την μικρότερη αντίσταση λόγω της τυχαίας κατανομής των ιόντων σιδήρου στον κρύσταλλο που επιτρέπουν την μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ Fe^{2+} και Fe^{3+} . Έτσι αν αναμειχθεί με ένα υλικό με χαμηλή αγωγιμότητα και παρόμοια δομή, όπως είναι τα προαναφερθέντα, προκύπτει ένα υλικό με την επιθυμητή αγωγιμότητα, η οποία κινείται στην περιοχή τιμών που είναι χαρακτηριστική για τους ημιαγωγούς.

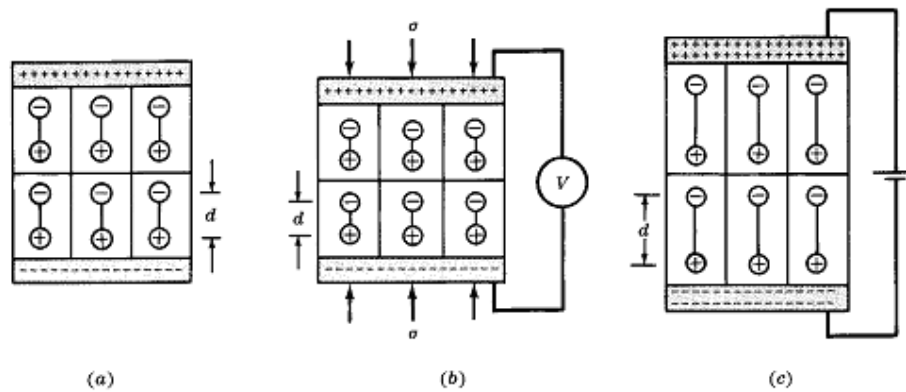
2.5.4 Κεραμικά και πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Κάποια κεραμικά εκδηλώνουν το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Θεωρούμε ένα φερροηλεκτρικό κεραμικό, δηλαδή ένα κεραμικό το οποίο δεν είναι απόλυτα ηλεκτρικά ισορροπημένο σε μία θερμοκρασιακή περιοχή και κάθε κρύσταλλος του αποτελεί ένα μικρό ηλεκτρικό δίπολο. Έτσι κατά την διεύθυνση της πόλωσης στο ένα άκρο υπάρχει πλεόνασμα θετικού φορτίου ενώ στο άλλο αρνητικού. Η συνολική ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού δεν επηρεάζεται (Σχήμα 2.7a).

Αν ασκηθεί πίεση κατά την διεύθυνση της πόλωσης, τότε μειώνεται η απόσταση μεταξύ των διπόλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μεταβληθεί η πυκνότητα του φορτίου στα άκρα του δοκιμίου και συνεπώς και η διαφορά δυναμικού μεταξύ τους όταν είναι ανοικτοκυκλωμένα (Σχήμα 2.7b). Από την άλλη, αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο στα άκρα του δοκιμίου, η πυκνότητα του φορτίου σε κάθε άκρο θα μεταβληθεί. Αυτό θα προκαλέσει μεταβολή των διαστάσεων του στην διεύθυνση του πεδίου (Σχήμα 2.7c).

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

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές είναι το BaTiO_3 ή ένα μείγμα PdZrO_3 και PdTiO_3 από το οποίο κατασκευάζονται τα PZT κεραμικά. Τα τελευταία έχουν καλύτερες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες από το BaTiO_3 .



Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου

2.6 Γυαλιά

Το γυαλί είναι κεραμικό υλικό, δηλαδή παράγεται από ανόργανα υλικά και έπειτα από επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, διαχωρίζεται από τα άλλα κεραμικά επειδή δεν είναι κρυσταλλικό. Όταν το μείγμα των υλικών θερμανθεί και αφεθεί να κρυώσει μέχρι να στερεοποιηθεί, το τελικό υλικό έχει μη κρυσταλλική ή άμορφη δομή. Τα μόρια δεν είναι διατεταγμένα με έναν ομαλό επαναληπτικό τρόπο όπως στα κρυσταλλικά στερεά αλλά ο προσανατολισμός τους μεταβάλλεται με τυχαίο τρόπο σε όλο το υλικό.

Τα γυαλιά έχουν ειδικές ιδιότητες που δεν τις συναντούμε σε άλλα προηγμένης τεχνολογίας υλικά. Ο συνδυασμός διαφάνειας και σκληρότητας (hardness) σε θερμοκρασία δωματίου και η αντοχή στην διάβρωση τα καθιστούν αναντικατάστατα σε πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών. Στην βιομηχανία ηλεκτρικών χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λαμπτήρων - λυχνιών λόγω των μονωτικών τους ιδιοτήτων, της διαφάνειας και της δυνατότητας να διατηρούν συνθήκες κενού στο εσωτερικό τους. Λόγω της χημικής αδράνειας τους (high chemical resistance) χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εργαστηριακού εξοπλισμού. Επίσης χρησιμοποιούνται στις κατασκευές και την αυτοκινητοβιομηχανία για τη μορφοποίηση υαλοπινάκων.

Τα περισσότερα γυαλιά βασίζονται στο οξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Τα μόρια είναι τετράεδρα και συνδέονται μεταξύ τους με μη επαναλαμβανόμενο τρόπο δημιουργώντας έτσι ένα άτακτο πλέγμα (loose network). Στο πλέγμα αυτό μπορούν εύκολα να διεισδύσουν το οξείδιο του νατρίου και του ασβεστίου και να το τροποποιήσουν κάνοντας το γυαλί πιο κατεργάσιμο. Επιπλέον προσμίξεις δίνουν ένα ευρύτερο φάσμα ιδιοτήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂)

3.1 Γενικά

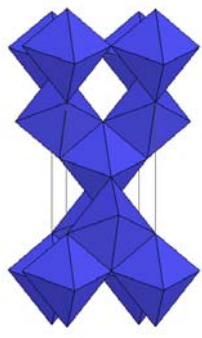
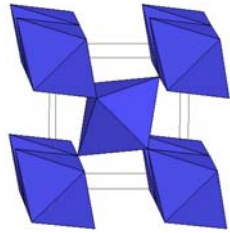
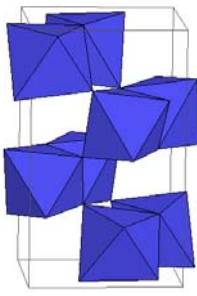
Το τιτάνιο (Ti – ατομικός αριθμός 22) μπορεί να απομονωθεί από πολλά ορυκτά με τα πιο αξιοποιήσιμα να είναι ο ιλμενίτης (FeTiO₃) και το ρουτίλιο. Από τον ιλμενίτη καλύπτεται το 90% της παγκόσμιας αγοράς. Το 95% του παραγόμενου τιτανίου χρησιμοποιείται για την παρασκευή διοξειδίου του τιτανίου (τιτανία) το οποίο χρησιμοποιείται κύρια για να προσδώσει λευκό χρώμα και αδιαφάνεια. Το τιτάνιο σαν μέταλλο χρησιμοποιείται στην κατασκευή αεροσκαφών (σχήμα 3.1), υποβρυχίων, ρολογιών, στην αρχιτεκτονική και στην ιατρική λόγω του συνδυασμού χαμηλού βάρους, πολύ μεγάλης μηχανικής αντοχής και αυτοπροστασίας από τη διάβρωση που προσφέρει. Ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ινδία και η Νότια Αφρική είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί τιτανίου παγκοσμίως. Διαστημικές αποστολές έχουν δείξει ότι υπάρχουν αποθέματά του και στη Σελήνη.

3.2 Κρυσταλλική δομή

Το οξείδιο του τιτανίου έχει τρεις πολυμορφισμούς: το ανατάσιο, τον βρουκίτη και το ρουτίλιο. Συνοπτικά οι κρυσταλλικές δομές τους και κάποιες σχετικές ιδιότητες τους παρατίθενται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Οι τρεις πολυμορφισμοί του TiO₂, η κρυσταλλική δομή τους και μερικές ιδιότητες τους

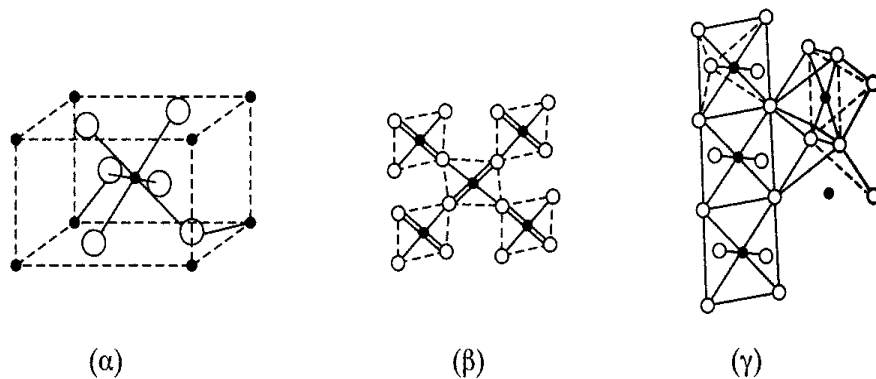
Πολυμορφισμός	Ανατάσιο	Ρουτίλιο	Βρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα (Crystal System)	Τετραγωνικό (tet)	Τετραγωνικό (tet)	Ορθορομβικό (orth)
Μοριακό βάρος	79,890	79,890	79,890
Αριθμός σύνταξης (Coordination number)	4	2	8
Ομάδα σημείου (Point Group)	4/mmm	4/mmm	mmm
Ομάδα χώρου (Space Group)	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca

Κρυσταλλική δομή			
Όγκος (Vol) (gr/lit)	136,25	62,07	257,38
Μοριακός όγκος (Molar Vol)(mol/ lit)	20,156	18,693	19,377
Πυκνότητα (gr/cm ³)	3,895	4,2743	4,123
Σκληρότητα Mohs	5,5 – 6	6 – 6,5	5,5 - 6

Το ρουτίλιο είναι ο πιο συνήθης και γνωστός πολυμορφισμός, ενώ το ανατάσιο ο πιο σπάνιος. Σε υψηλές θερμοκρασίες, στους 915°C περίπου, το ανατάσιο αρχίζει να μετατρέπεται αυτόματα σε ρουτίλιο. Το ίδιο φαινόμενο εκδηλώνεται και στο βρουκίτη στους 750°C. Οι κρύσταλλοι του ανατάσιου μοιράζονται αρκετές ιδιότητες με αυτούς του ρουτιλίου, όπως τη στιλπνότητα (luster), τη σκληρότητα (hardness) και την πυκνότητα (density). Αν και έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή, έχουν την ίδια συμμετρία (τετραγωνική 4/m 2/m 2/m). Στο ρουτίλιο, η δομή είναι βασισμένη σε οκτάεδρα TiO₂ τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες έχοντας κοινές δύο (2) ακμές (edges). Στο ανατάσιο τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις (4) ακμές. Από την άλλη, ο βρουκίτης και το ρουτίλιο έχουν το ίδιο χρώμα και στιλπνότητα ενώ εμφανίζουν παρόμοια σκληρότητα και πυκνότητα. Η κρυσταλλική δομή τους είναι εντελώς διαφορετική.

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που μπορεί να παρασταθεί η δομή του ρουτιλίου, με σκοπό να δοθεί έμφαση στην παραμόρφωση που εμφανίζεται, επειδή τα ιόντα Ti⁴⁺ περιέχονται στο εσωτερικό μίας πυκνά δομημένης σειράς ιόντων O²⁻. Έτσι το ρουτίλιο μπορεί να παρασταθεί σαν μία παραμορφωμένη άποψη της αρχική ιδανικής δομής που φαίνεται στο σχήμα 3.1α. Μία παράσταση επιπέδων ιόντων Ti⁴⁺ και συρρικνωθέντων O²⁻ δίνεται στο σχήμα 3.1β.

Αφού η δομή έχει δύο αναγνωρίσιμα πολυέδρα, ελαφρώς παραμορφωμένα οκτάεδρα TiO₄ και σχεδόν ισόπλευρα τρίγωνα OTi₃, τότε αυτή μπορεί να περιγραφεί με το πρότυπο της πολυεδρικής συνεισφοράς. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, το ρουτίλιο έχει αλυσίδες οκταέδρων που ενώνονται με τις ακμές τους με συνολική σύνθεση TiO₄, και αυτές οι αλυσίδες συνδέονται κατά τις ελεύθερες κορυφές, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1γ.



Σχήμα 3.1: Απόψεις της δομής του ρουτιλίου

3.3 Ιδιότητες του TiO_2

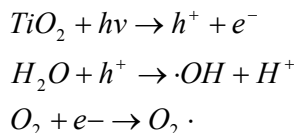
Οι φυσικές ιδιότητες του TiO_2 αποκαλύπτουν σε μεγάλο βαθμό το λόγο για τον οποίο το υλικό αυτό έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων και καλλυντικών, στην ιατρική και σε άλλους τομείς.

Κατ' αρχήν, το TiO_2 έχει πολύ μεγάλο συντελεστή διάθλασης ($n=2,71$) και είναι χαμηλότερος μόνο από ένα υλικό, το διαμάντι. Η τιμή αυτή για το δείκτη διάθλασης συνεπάγεται ότι όταν το φως προσπίπτει πάνω του υφίσταται μεγάλη διάθλαση η οποία προκαλεί δευτερεύον κύμα τέτοιας συχνότητας ώστε να γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι σαν λευκό χρώμα. Η ζωντάνια στους πίνακες ζωγραφικής οφείλεται στην χρήση του υλικού αυτού το οποίο αντικατέστησε το μόλυβδο λόγω της μη τοξικότητάς του.

Επίσης, οι κόκκοι του TiO_2 έχουν πολύ μικρό μέγεθος, το οποίο είναι περίπου από 200 έως 500nm. Στην μορφή της νανοπούδρας (nanopowder) το μέγεθος τους είναι ακόμα μικρότερο. Έτσι μπορεί εύκολα να περάσει από τους πόρους του δέρματος και να εισχωρήσει στο εσωτερικό του ή να απορροφηθεί από τον οργανισμό αν γίνει εσωτερική χρήση. Στη συνέχεια, αποβάλλεται με την ίδια ευκολία. Αυτό σε συνδυασμό με την μη τοξικότητα του εξηγεί γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει ουσίες σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος και να συμβάλει στην αποτελεσματική εφαρμογή μίας φαρμακευτικής αγωγής.

Επιπλέον, με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV, $\lambda < 380\text{nm}$) εμφανίζει καταλυτικές ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητα ονομάζεται φωτοκατάλυση του TiO_2 και βρίσκει εφαρμογή στον καθαρισμό του νερού και του αέρα από οργανικές, παθογόνες και μη, ουσίες αλλά και στην προστασία του ίδιου του υλικού από την διάβρωση. Όταν υπεριώδης

ακτινοβολία προσπίπτει στο TiO_2 , ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ισχυρών παραγόντων οξειδωσης (reactive oxide species - ROS), όπως υδροξύλιο, υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 - οξυζενέ) και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (O_2^{\cdot}).



Αυτοί βοηθούν την ακτινοβολία να καταστρέψει τις ανεπιθύμητες ουσίες και να τις μετατρέψει σε νερό και CO_2 . Ταυτόχρονα το ίδιο το υλικό δεν καταναλώνεται και αυτοκαθαρίζεται (self-cleaning). Το TiO_2 μπορεί είτε απλά να προστεθεί στο μολυσμένο υλικό, αέριο ή υγρό οπότε ένα μέρος του καταναλώνεται, είτε να είναι ενσωματωμένο στην επιφάνεια κάποιου φορέα σε μορφή πορώδους ταινίας (porous film).

Το TiO_2 είναι ένα πολύ αδρανές υλικό. Δε διαλύεται στο νερό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αντοχή στη διάβρωση από οξέα.

Όπως απορρέει από την κρυσταλλική του δομή, το TiO_2 είναι ηλεκτρικός μονωτής. Μπορεί, όμως, να θεωρηθεί σαν ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο (από 3 έως 3,5eV ανάλογα με τη κρυσταλλική δομή - high bandgap semiconductor). Έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και έτσι εμφανίζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ήδη για την προστασία των VLSI, ενώ είναι πολύ πιθανό να χρησιμοποιηθεί στο άμεσο μέλλον σε κυματοδηγούς και σε μεγάλο αριθμό ηλεκτρονικών συσκευών όπως θα περιγραφεί παρακάτω.

3.4 Χρήσεις

3.4.1 Χρώματα

Το TiO_2 έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων. Προσφέρει λευκό χρώμα μεγάλης φωτεινότητας και ζωντάνιας και αδιαφάνεια η οποία οφείλεται στον υψηλό δείκτη διάθλασης. Για να δημιουργηθεί μία λευκή αδιαφανής βαφή απαιτείται μικρή ποσότητα υλικού. Επιπλέον, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μη τοξικό. Αυτό συνέβαλε στην αντικατάσταση των χρωμάτων που περιείχαν μόλυβδο και χρησιμοποιούνταν στην ζωγραφική, τη διακόσμηση και τη βιομηχανία πλαστικών με νέα βασισμένα στο TiO_2 . Το υλικό βρίσκει τεράστια εφαρμογή στην κεραμική. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της

πορσελάνης Βοημίας της οποίας η ποιότητα και η φήμη αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε TiO_2 .

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

3.4.2 Καλλυντικά και Φάρμακα

Το TiO_2 εισέβαλε στον τομέα της φαρμακολογίας χάρη στο πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων του, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για έχει τη μορφή νανοπούδρας (διάμετρος κόκκου περίπου 50nm). Σε συνδυασμό με τη μη τοξικότητα του καθίσταται ιδανικός μεταφορέας ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα νανοσωματίδια (nanoparticles), τα οποία αποτελούνται από δεκάδες χιλιάδες μόρια, είναι πολύ μικρότερα από τα κύτταρα και μπορούν εύκολα να απορροφηθούν από αυτά. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται στις κρέμες αντιγήρανσης, ενώ γίνονται πολλές έρευνες για τη χρήση της στην καταπολέμηση του καρκίνου.

3.4.3 Καθαρισμός αέρα και νερού

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του TiO_2 χρησιμοποιείται για να αφαιρεθούν από την ατμόσφαιρα παθογόνες ουσίες, όπως το αιθυλένιο και αλλεργιογόνοι μικροοργανισμοί, όπως οι μύκητες και τα βακτήρια. Το TiO_2 που χρησιμοποιείται είναι σε μορφή λεπτής ταινίας (thin film). Παρόμοια είναι και η χρήση του υλικού για τον καθαρισμό του νερού. Εδώ η ακτινοβολία λαμβάνεται απευθείας από τον ήλιο και δεσμεύεται με τη χρήση ζεολίθου (zeolite). Το TiO_2 αντιδρά και παράγει τους οξειδωτικούς παράγοντες οι οποίοι σε συνδυασμό με την ακτινοβολία καταστρέφουν τις ανεπιθύμητες ουσίες που περιέχονται στο νερό.

3.4.4 Φωτοβολταϊκά Συστήματα – DSSC

Το TiO_2 βρίσκεται επίσης εφαρμογή στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων που διεγείρονται με χρωστική (dye-sensitized solar cells - DSSC). Στην εφαρμογή αυτή μία επίστρωση από ισχυρά απορροφητική χρωστική (strongly absorbing dye molecules) τοποθετείται σε έναν ημιαγωγό (διοξείδιο του τιτανίου). Όταν η χρωστική διεγείρεται από τον ήλιο, παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Έτσι η χρήση της

ηλιακής ενέργειας δεν εξαρτάται από την ικανότητα απορρόφησης της από τον ίδιο τον ημιαγωγό. Καλύπτοντας ένα μεγάλο κρύσταλλο TiO_2 με κάποια ουσία δεν επιτυγχάνεται μεγάλη απορρόφηση ενέργειας. Όμως, μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου στην περιοχή των nm, αυξάνεται σημαντικά η συνολική επιφάνεια του ημιαγωγού και η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η μέγιστη απόδοση που έχει επιτευχθεί με τη χρήση TiO_2 έχει φτάσει το 11%.

3.4.5 Ολοκληρωμένα κυκλώματα – MTOS

Από τις απαρχές της μικροηλεκτρονικής, το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ήταν το μονωτικό που κυριαρχούσε λόγω των ασύγκριτων μονωτικών του ιδιοτήτων, της ευκολίας επεξεργασίας του και της συμβατότητας του με την τεχνολογία πυριτίου. Η συνεχής εξέλιξη της μικροηλεκτρονικής, η απαίτηση για μικρότερες διαστάσεις και η ανάγκη για παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) έφεραν τις διαστάσεις των κυκλωμάτων στο επίπεδο των nm. Όμως όταν το πάχος του SiO_2 μειώνεται κάτω από τα 3nm, το μέχρι τότε αξεπέραστο σε ποιότητα και αξιοπιστία υλικό καθίσταται ακατάλληλο, επειδή το ρεύμα διαρροής (leakage current) λόγω του φαινομένου σήραγγος (direct tunneling) είναι πολύ μεγάλο.

Έχουν γίνει πολλές έρευνες για την ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά (high-κ dielectric materials) που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα MOSFET σαν μονωτές πύλης (gate insulator) και σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας. Από τα υλικά αυτά, το TiO_2 και το Ta_2O_5 κέρδισαν την προσοχή λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (>10) και του κατάλληλου ύψους φράγματος δυναμικού (barrier height). Τα τρανζίστορ που αναπτύχθηκαν με χρήση TiO_2 ονομάζονται MTOS (Metal-TiO₂-SiO₂-Si). Αυτά σε σύγκριση με τα MOS έχουν μία επιπρόσθετη επίστρωση TiO_2 . Θεωρώντας ότι οι δύο διαδοχικές επιστρώσεις SiO_2 και TiO_2 είναι ισοδύναμες με δύο χωρητικότητες σε σειρά, αναμένεται η συνολική χωρητικότητα των MTOS να είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη των MOS. Όμως, όπως υπολογίζεται πειραματικά, είναι ελαφρώς μικρότερη ή ίση και αυτό οφείλεται στην ανάμιξη (intermixing) των δύο επιστρώσεων.

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

3.4.6 Αισθητήρες Υδρογόνου

Εδώ το TiO_2 χρησιμοποιείται στην μορφή νανοσωλήνα (nanotube). Είναι τουλάχιστον 1500 φορές πιο αποτελεσματικό από άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό. Εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία και καλή απόκριση, παράγεται εύκολα και δεν φτάνει σε κορεσμό. Το στοιχείο που κάνει τη διαφορά δεν είναι η επιφάνεια αλλά η συνεκτικότητα (connectivity) μεταξύ των νανοσωλήνων, όπου η παρουσία του υδρογόνου προκαλεί μεγάλη αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Οι αισθητήρες αυτοί μπορούν να μετρήσουν αποτελεσματικά περιεκτικότητες υδρογόνου από ένα εκατομμυριοστό (ppm) έως 4%. Χρησιμοποιούνται για έλεγχο ποιότητας σε εργοστάσια τροφίμων, για την μέτρηση των παραγόμενων ρύπων σε μηχανές καύσης και για την παρακολούθηση της εξέλιξης βακτηριακών λοιμώξεων.

3.5 Βιομηχανική Παραγωγή

Υπάρχουν δύο βασικές διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής διοξειδίου του τιτανίου. Η παλαιότερη και αυτή που ακόμα επικρατεί είναι η διαδικασία των θεικών, ενώ η πιο νέα σχετικά είναι η τεχνική των χλωριόντων. Και οι δύο έχουν οικονομοτεχνικά προβλήματα, επειδή χρησιμοποιούν ακριβά αντιδραστήρια, έχουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων με μικρό οικονομικό ενδιαφέρον.

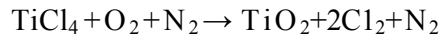
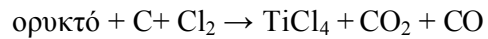
3.5.1 Διαδικασία θεικών

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην κατεργασία των κατάλληλων ορυκτών με θεικό οξύ. Αρχικά γίνεται κατεργασία του ιμηνίτη με πυκνό θεικό οξύ (98%) σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό να μετατραπούν το τιτάνιο και ο σίδηρος στα αντίστοιχα θειικά άλατα, που μπορούν να απομακρυνθούν από την κύρια μάζα του ορυκτού με νερό, ή αραιό διάλυμα οξέος. Μετά την απομάκρυνση των αλάτων του σιδήρου, ακολουθεί κατεργασία με ατμό για την υδρόλυση του θεικού τιτανιλίου ($TiOSO_4$), μία ισχυρώς εξώθερμη διαδικασία. Πριν από την υδρόλυση, προστίθενται ορισμένα αντιδραστήρια για τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης, που καθορίζουν τον κρυσταλλικό τύπο του TiO_2 . Για την παραγωγή του ρουτιλίου, προστίθενται μικρές ποσότητες ψευδαργύρου, ή αλάτων του αλουμινίου και για την παραγωγή του ανατάσιου προστίθενται φωσφορικά άλατα. Τέλος η παραγόμενη «πάστα θεικών» πυρώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-900°C, όπου απαιτείται αυστηρός

έλεγχος της θερμοκρασίας με ανοχή $\pm 5^{\circ}\text{C}$ για να αποτραπεί πυροσυσσωμάτωση ή αποχρωματισμός.

3.5.2 Διαδικασία γλωριόντων

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



Η αντίδραση μεταξύ πρώτης ύλης, κοκ και χλωρίου συνήθως γίνεται γύρω στους 950°C και η αντίδραση μεταξύ TiCl_4 και εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αέρα στους 1000°C περίπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Το Λίθιο και το Ανθρακικό Λίθιο (LiCO₃)

4.1 Το μέταλλο Λίθιο

4.1.1 Γενικά

Το χημικό στοιχείο (Li) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 3, το πρώτο μέλος της ομάδας Ια του περιοδικού συστήματος, δηλαδή των μετάλλων των αλκαλίων, και ατομικό βάρος 6,94. Έχει θερμοκρασία τήξης 180,54 C° και θερμοκρασία βρασμού 1347 C°. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε κράματα μεταφοράς θερμότητας και στις μπαταρίες και επίσης σε μερικούς σταθεροποιητές διάθεσης. Το λίθιο είναι ένα από τα μόλις τρία στοιχεία - και το μόνο μέταλλο - που δημιουργήθηκαν κατά τις πρώτες στιγμές της Μεγάλης Έκρηξης (τα άλλα δυο στοιχεία είναι το υδρογόνο και το ήλιο, τα οποία, σύμφωνα με τους κοσμολόγους, δημιουργήθηκαν σε πολύ μεγαλύτερη αφθονία απ' ό,τι το λίθιο και το βηρύλλιο).

4.1.2 Χρήσεις

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

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

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

Τα άλατα του λιθίου (ειδικά το ανθρακικό και το γλυκονικό) χρησιμοποιούνται στην ψυχιατρική ως ρυθμιστές της ψυχικής διάθεσης. Ασκούν θεραπευτική δράση σε καταστάσεις μανιακής διέγερσης και προληπτική στις μανιοκαταθλιπτικές ψυχώσεις. Στις καταθλιπτικές (μελαγχολικές) καταστάσεις, το λίθιο αυξάνει την ευαισθησία στα αντικαταθλιπτικά, των

οποίων μπορούν να ελαττωθούν οι δόσεις. Οι παρενέργειες των αλάτων του λιθίου είναι ασήμαντες (ναυτία, διάρροια, τρεμούλα) και υποχωρούν ύστερα από ένα χρονικό διάστημα θεραπείας. Η δηλητηρίαση, όμως, από λίθιο είναι βαριά και εκδηλώνεται με αταξία, εμετούς, διανοητική σύγχυση και στη συνέχεια με κόμα.

4.1.3 Ιδιότητες του Li

Το λίθιο είναι το ελαφρότερο από όλα τα στερεά χημικά στοιχεία. Είναι μέταλλο αργυρόλευκο, μαλακό (μαλακότερο από τον μόλυβδο αλλά σκληρότερο από τα υπόλοιπα αλκάλια), ελατό και όλκιμο, που κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο (ενδοκεντρωμένο) κυβικό κρυσταλλικό σύστημα. Το ίδιο και οι ενώσεις του χρωματίζουν κόκκινη τη φλόγα του λύχνου Μπούνσεν, γεγονός που είναι δυνατό να αξιοποιηθεί και για την ποιοτική ανίχνευση του στοιχείου. Πολλές από τις χημικές ιδιότητες του λιθίου είναι ανάλογες με εκείνες των άλλων αλκαλίων και κυρίως του νατρίου και του καλίου. Έτσι, το μέταλλο χαρακτηρίζεται από υψηλή χημική δραστηριότητα: καίγεται από το οξυγόνο παρέχοντας τα οξειδία Li_2O και Li_2O_2 . Σε κατάσταση ερυθροπύρωσης ενώνεται με το υδρογόνο παρέχοντας υδρογονούχο λίθιο (LiH), ενώ αντιδρά με το άζωτο ακόμη και στη συνήθη θερμοκρασία, σχηματίζοντας το αντίστοιχο νιτρίδιο (Li_3N). Το λίθιο επιπλέει στο νερό, το οποίο συγχρόνως διασπά, σχηματίζοντας LiOH και υδρογόνο. Έτσι, φυλάσσεται μέσα σε αδρανείς υγρές ουσίες, όπως είναι η κηροζίνη ή η νάφθα, ώστε να αποτρέπεται η αντίδραση του με την υγρασία ή με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Από πολλές απόψεις, τέλος, το λίθιο παρουσιάζει σημαντικές αναλογίες με τα μέταλλα της σειράς των αλκαλικών γαιών και ιδιαιτέρως με το μαγνήσιο, με το οποίο έχει ατομική και ιοντική ακτίνα της ίδιας τάξης μεγέθους.

• Πυρηνικές ιδιότητες. Το φυσικό λίθιο απαντά με τη μορφή μίγματος των δύο σταθερών ισοτόπων του: Li-6 (7,4%) και Li-7 (92,6%). Έχουν επίσης παρασκευαστεί και άλλα τρία ραδιενεργά ισότοπα του (Li-5 , Li-8 και Li-9) με χρόνους υποδιπλασιασμού μικρότερους του ενός δευτερολέπτου. Το Li-7 χαρακτηρίζεται από μικρή μικροσκοπική ενεργό διατομή απορρόφησης νετρονίων [0,003 μπάρν (b)], γεγονός που το καθιστά κατάλληλο να χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσον σε πυρηνικούς αντιδραστήρες τοποθετημένους σε κινούμενα συστήματα, όπως είναι τα διαστημόπλοια και οι τεχνητοί δορυφόροι. Το λίθιο, εξάλλου, αποτελεί, μαζί με το τρίτιο (H-3), ένα από τα κύρια υλικά των πειραματικών θερμοπυρηνικών αντιδραστήρων τύπου Τόκαμακ (Tokamak). Το 1932 οι πυρήνες των ατόμων του λιθίου χρησιμοποιήθηκαν ως στόχοι σε πυρηνικές αντιδράσεις. Σε αυτά τα πρωτοποριακά για την εποχή εκείνη πειράματα, που εκτελέστηκαν από τους Κόκροφτ (John Cockroft) και Γουολτον (Ernest Walton), κάθε πυρήνας λιθίου απορροφούσε ένα πρωτόνιο, μετατρέπόμενος σε δύο πυρήνες ηλίου (σωματίδια α). Κατά τον βομβαρδισμό, εξάλλου, του Li-6 με θερμικά νετρόνια παράγονται ήλιο και τρίτιο.

4.1.4 Βιολογικές ιδιότητες

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

4.1.5 Παρασκευή

Η χημική κατεργασία των μεταλλευμάτων του λιθίου οδηγεί στον σχηματισμό υδροξειδίου του λιθίου (LiOH), ανθρακικού λιθίου (LiCO_3) ή θεικού λιθίου (Li_2SO_4), τα οποία στη συνέχεια είναι δυνατό να μετατραπούν σε άλλες ενώσεις του λιθίου. Το μεταλλικό λίθιο παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση τήγματος μίγματος χλωριούχου λιθίου (LiCl) και χλωριούχου καλίου (KCl). Το LiCl , που καταναλίσκεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, μετατρέπεται σε μεταλλικό λίθιο, παράγεται συνήθως από κατάλληλη χημική κατεργασία αργιλιοπυριτικών ορυκτών του λιθίου. Π.χ. το σποδόχρουν υποβαλλόμενο σε πύρωση, κατεργασία με θειικό οξύ και εξουδετέρωση στη συνέχεια με ανθρακικό ασβέστιο, παρέχει διάλυμα Li_2SO_4 . Με προσθήκη σ' αυτό ανθρακικού νατρίου (σόδας) παράγεται αδιάλυτο LiCO_3 , που αποτελεί το βασικό χημικό ενδιάμεσο για την παραγωγή των άλλων ενώσεων του λιθίου. Το LiCl , εξάλλου, είναι δυνατό να ληφθεί με θέρμανση αργιλιοπυριτικών ορυκτών του λιθίου παρουσία άνθρακα μέσα σ' ένα ρεύμα αέριου χλωρίου. Επίσης παράγεται με υψηλή απόδοση και με διαβίβαση αέριου υδροχλωρίου υπεράνω μεταλλευμάτων λεπιδολίθου σε θερμοκρασία 935°C .

Η προσθήκη του KCl στο LiCl επιτρέπει τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης σε χαμηλότερες σχετικά θερμοκρασίες (της τάξης των 400°C - 420°C). Δεδομένου ότι η τάση απόθεσης του LiCl είναι χαμηλότερη από εκείνη του KCl , το μεταλλικό λίθιο αποτίθεται με καθαρότητα μεγαλύτερη από 97%. Οι χρησιμοποιούμενες ηλεκτρολυτικές κυψελίδες περιλαμβάνουν ανόδους από γραφίτη και καθόδους από χάλυβα. Το τήγμα του καθαρού μεταλλικού λιθίου που αποτίθεται στην κάθοδο προστατεύεται από την οξείδωση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη, που επικαλύπτει την επιφάνεια του. Το τήγμα του μεταλλικού λιθίου απομακρύνεται από την κυψελίδα και χύνεται σε καλούπια, διατηρούμενα σε θερμοκρασίες ελαφρώς υψηλότερες του σημείου πήξης του, ώστε να είναι ευχερής ο αποχωρισμός του από τον ήδη στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη. Το στερεό μεταλλικό λίθιο που παράγεται με την παραπάνω διαδικασία επανατήκεται, ώστε να αυξηθεί η καθαρότητα του, αφού οι διάφορες προσμίξεις είτε επιπλέουν στην επιφάνεια του τήγματος είτε καθιζάνουν στον πυθμένα του καλουπιού. Η διαδικασία της επανάτηξης περιορίζει την περιεκτικότητα του λιθίου σε κάλιο σε επίπεδα χαμηλότερα από 100 ppm.

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

4.1.6 Ενώσεις του Λιθίου

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

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

Το υδρογονούχο λίθιο ή υδρίδιο του λιθίου (LiH)· είναι λευκό, κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 0,82, που τήκεται στους 680°C . Παρασκευάζεται με απευθείας αντίδραση υδρογόνου και λιθίου. Διασπάται από το νερό, παρέχοντας υδρογόνο και LiOH . Χρησιμοποιείται ως πηγή υδρογόνου για την πραγματοποίηση αναγωγών.

Το υδρίδιο λιθίου-αργιλίου (LiAlH_4)· είναι άχρωμο κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 0,92, το οποίο διασπάται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 125°C προς LiH , μεταλλικό αργίλιο και υδρογόνο. Παρασκευάζεται με επίδραση LiH σε χλωριούχο αργίλιο (AlOCl_3). Χρησιμοποιείται ως πηγή υδρογόνου για την πραγματοποίηση αναγωγών, σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, οργανικών κυρίως ενώσεων, όπως είναι η αναγωγή των αλδειδών, κετονών και εστέρων σε αλκοόλες κ.λπ., και ως καταλύτης αντιδράσεων πολυμερισμού.

Το υδροξείδιο του λιθίου (LiOH)· είναι άχρωμο κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 1,46, που τήκεται στους 462°C και ζέει στους 924°C . Παρασκευάζεται με επίδραση οξειδίου του ασβεστίου σε LiCO_3 . Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο λιπαντικών ελαίων, ως συστατικό του ηλεκτρολύτη αλκαλικών συσσωρευτών (μπαταριών) και ως μέσον απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα.

Οι αλογονούχες ενώσεις του λιθίου φθοριούχο λίθιο (LiF), χλωριούχο λίθιο (LiCl), βρωμιούχο λίθιο (LiBr) και ιωδιούχο λίθιο (LiI). Το LiF είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 2,64, που τήκεται στους 842°C και ζέει στους 1.670°C . Παρασκευάζεται με επίδραση υδροφθορίου σε LiCO_3 . Είναι η μόνη αλογονούχα ένωση του λιθίου που δεν είναι υγροσκοπική. Χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών και ως συστατικό τεχνητών σμάλτων και γυαλιών. Το LiCl είναι λευκό υγροσκοπικό στερεό, ειδικού βάρους 2,1, που τήκεται στους 614°C και ζέει στους 1.360°C . Παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν κατά τη μεταλλουργική κατεργασία των μεταλλευμάτων του λιθίου. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικού λιθίου και άλλων ενώσεων του λιθίου. Το LiBr είναι λευκό, υγροσκοπικό, κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 3,5, που τήκεται στους 547°C και ζέει στους 1.265°C . Παρασκευάζεται με επίδραση υδροβρωμίου σε LiCO_3 . Χρησιμοποιείται ως συστατικό αλκαλικών συσσωρευτών, ως ξηραντικό μέσον, καθώς και στη φαρμακευτική ως υπνωτικό και καταπραυντικό του νευρικού συστήματος. Το LiCl και το LiBr σχηματίζουν πυκνά υδατικά διαλύματα (άλμες), τα οποία έχουν την ικανότητα να απορροφούν υγρασία σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Τα διαλύματα αυτά βρίσκουν σημαντική εφαρμογή σε μεγάλα συστήματα κλιματισμού. Το LiI είναι λευκό στερεό, κρυσταλλούμενο με τρία μόρια νερού, ειδικού βάρους 3,5, τήκεται στους 450°C και ζέει στους 1.171°C . Παρασκευάζεται με επίδραση υδροϊωδίου σε LiCO_3 . Χρησιμοποιείται σε συστήματα κλιματισμού και ως καταλύτης σε οργανικές αντιδράσεις.

Το θεικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) είναι άχρωμο κρυσταλλικό στερεό, ευδιάλυτο στο νερό, ειδικού βάρους 2,1 και τήκεται στους 130°C . Παράγεται κατά την επίδραση διαλύματος θεικού οξέος σε LiCO_3 , καθώς και κατά την κατεργασία μεταλλευμάτων του λιθίου. Χρησιμοποιείται στην κεραμευτική και τη φαρμακευτική.

Από τα οξείδια του λιθίου, το Li_2O , γνωστό και ως λιθία, είναι λευκό στερεό, ειδικού βάρους 2 και τήκεται στους 1.427°C . Κατέχει έντονο βασικό χαρακτήρα. Χρησιμοποιείται στην υαλουργία και την κεραμευτική και ως μέσον απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα. Το υπεροξείδιο του λιθίου (Li_2O_2) είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 2,15, το οποίο, όταν θερμαίνεται, διασπάται με απελευθέρωση οξυγόνου. Παρασκευάζεται

με επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε LiOH . Βρίσκει εφαρμογή ως πηγή υδρογόνου.

Το νιτρίδιο του λιθίου (Li_3N) είναι καστανέρυθρο κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους 1,3 και τήκεται στους 845°C . Χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου και ως αναγωγικό μέσον σε χημικές αντιδράσεις.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του λιθίου, τέλος, βρίσκουν σημαντική εφαρμογή κατά την πραγματοποίηση οργανικών συνθέσεων. Ιδιαίτερης σπουδαιότητας είναι οι ενώσεις με γενικό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{3n+1}\text{Li}$ (R-Li), οι οποίες αποτελούν τη μοναδική κατηγορία οργανομεταλλικών ενώσεων του λιθίου στις οποίες το άτομο του λιθίου είναι απευθείας ενωμένο με άτομο άνθρακα. Το βουτυλο-λίθιο ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή τεχνητών καουτσούκ καθώς και σε αντιδράσεις πολυμερισμού.

4.2 Το Ανθρακικό Λίθιο (LiCO_3)

Το ανθρακικό λίθιο (LiCO_3) είναι λευκό στερεό, ελάχιστα διαλυτό στο νερό, ειδικού βάρους 2,1 και τήκεται στους 735°C . Παράγεται με διοχέτευση αέριου διοξειδίου του άνθρακα πάνω σε Li_2O . Αποτελεί το κύριο χημικό ενδιάμεσο για την παρασκευή άλλων ενώσεων του λιθίου. Χρησιμοποιείται επίσης ως καταλύτης, στην υαλουργία, την κεραμεική κ.α. Η σημαντικότερη χρήση του, όμως, αφορά στη φαρμακευτική, λόγω της αποτελεσματικής δράσης του στη θεραπεία ψυχικών παθήσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Πειραματική Διαδικασία

Παραγωγή των δειγμάτων, Επεξεργασία και Μετρήσεις

5.1 Προετοιμασία των υλικών

Το κύριο υλικό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα μας είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε το TiO_2 της εταιρίας Merck με καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%. Το μοριακό βάρος του είναι $M=79,90 \text{ gr/mol}$. Ήταν ήδη σε μορφή λεπτής κονίας (powder), με μέγεθος κόκκων μικρότερο από τα 200nm.

Το δεύτερο υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το ανθρακικό λίθιο (LiCO_3) επίσης της εταιρείας Merck με καθαρότητα μεγαλύτερη του 99% και το ίδιο μέγεθος κόκκων.

Η ανάμιξη των δύο υλικών έγινε με απλή ανάδευση και παρασκευάστηκαν μίγματα με τις ακόλουθες αναλογίες μάζας $\text{LiCO}_3/\text{TiO}_2$: 1/99, 5/95, 10/90, 30/70 και 50/50. Επίσης χρησιμοποιήσαμε και δισκία που αποτελούνταν από 100% διοξείδιο του τιτανίου.

5.1.2 Μορφοποίηση - Κατασκευή δισκίων

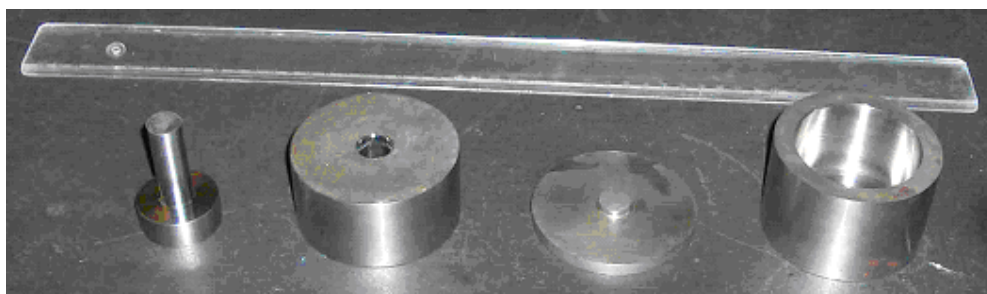
Με τη βοήθεια της υδραυλικής πρέσας (σχήμα 5.1) και της ανοξειδωτής μήτρας (καλούπι - σχήματα 5.2 και 5.3) συμπιέστηκαν μικρές ποσότητες (0,7gr) από το κάθε είδος κονίας, ώστε να μορφοποιηθούν σε δισκία διαμέτρου 16mm. Η πίεση που ασκήθηκε μέσω της πρέσας ήταν περίπου 80 bar.

5.2 Μορφοποίηση του υλικού - Κατασκευή δισκίων

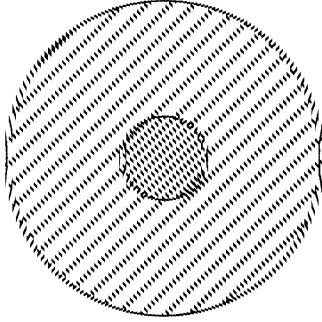
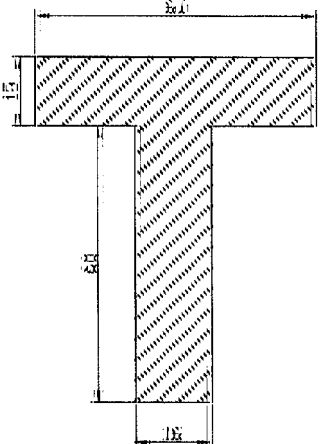
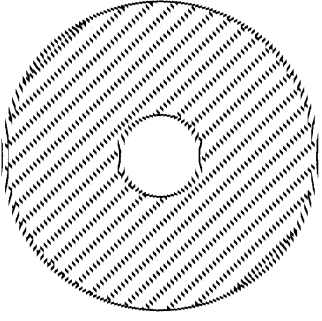
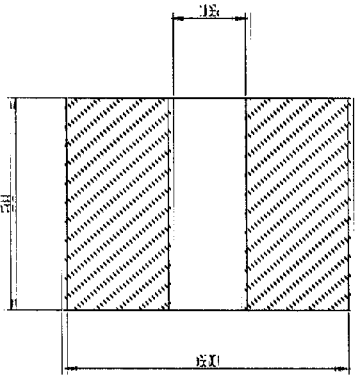
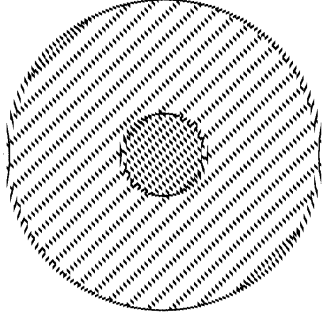
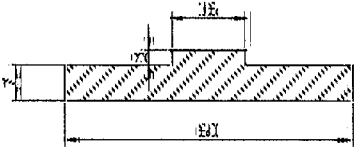
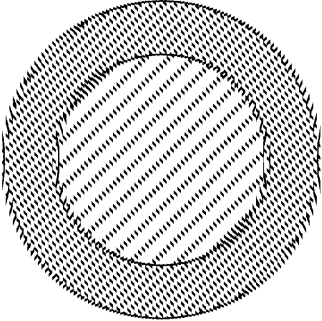
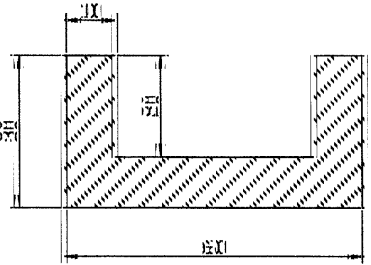
Με τη βοήθεια της υδραυλικής πρέσας (σχήμα 5.1) και της ανοξείδωτης μήτρας (καλούπι - σχήματα 5.2 και 5.3) συμπιέστηκαν μικρές ποσότητες (0,7gr) από το κάθε είδος κονιάς, ώστε να μορφοποιηθούν σε δισκία διαμέτρου 16mm. Η πίεση που ασκήθηκε μέσω της πρέσας ήταν διαφορετική ανάλογα με το είδος της κονιάς.



Σχήμα 5.1: Υδραυλική πρέσα ελαίου



Σχήμα 5.2: Καλούπι από ανοξείδωτο χάλυβα. Από αριστερά προς τα δεξιά: έμβολο (διάμετρος 16mm), μήτρα, βάση και βοηθητικό στοιχείο αποδέσμευσης δείγματος.

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

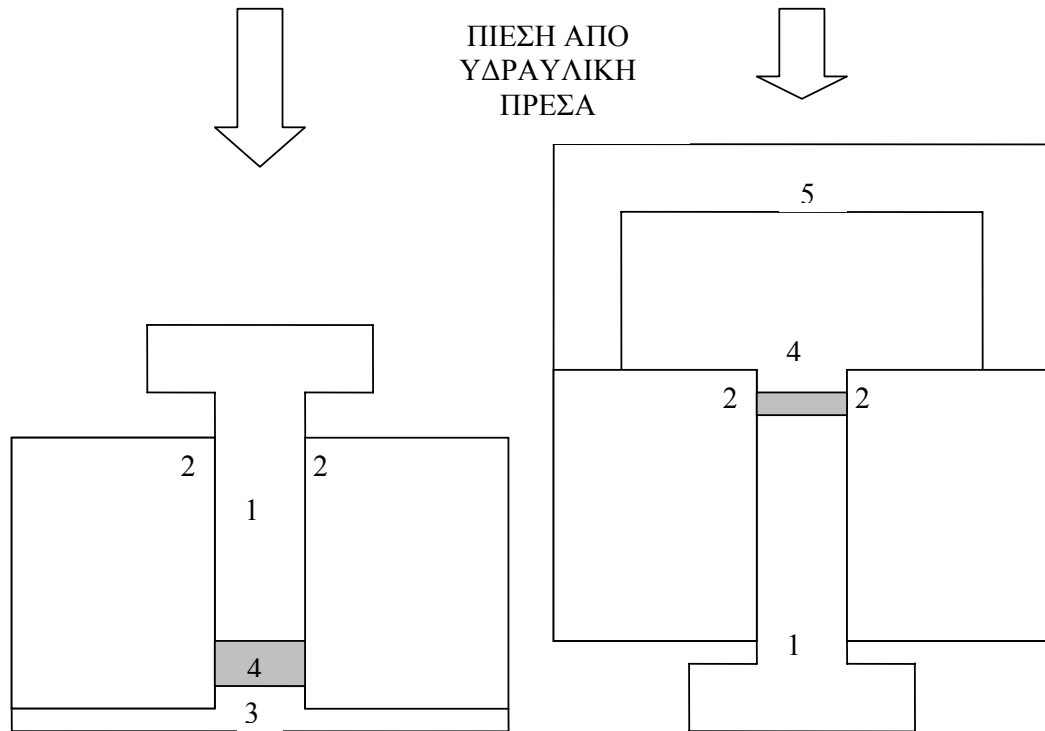
Σχήμα 5.3: Μηχανολογικό σχέδιο των τμημάτων του καλουπιού

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

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

Η διαδικασία κατασκευής του δισκίου έχει ως εξής: η επιθυμητή ποσότητα κονίας ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας και εισάγεται στο καλούπι, το οποίο τοποθετείται στο έμβολο της πρέσας (σχήμα 5.4-α) και υποβάλλεται σε μηχανική πίεση για είκοσι (20) λεπτά της ώρας (min). Κατόπιν, αλλάζοντας την τοπολογία στο καλούπι (σχήμα 5.4-β) το εισάγουμε ξανά στη πρέσα προκειμένου το δισκίο να αποδεσμευτεί ομαλά. Κατά το δεύτερο στάδιο η πίεση του ελαίου παραμένει μηδενική γιατί απλά ωθούμε το δισκίο εκτός της μήτρας.

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



(α)



(β)

Σχήμα 5.4: Οι δύο τρόποι τοποθέτησης του καλουπιού στην πρέσα, (α) για τη συμπίεση της κονιάς και (β) την εξαγωγή του παραγόμενου δισκίου. Υπόμνημα: (1) Έμβολο, (2) Μήτρα, (3) Βάση, (4) Κονία, (5) Βοηθητικό στοιχείο αποδέσμευσης δείγματος.

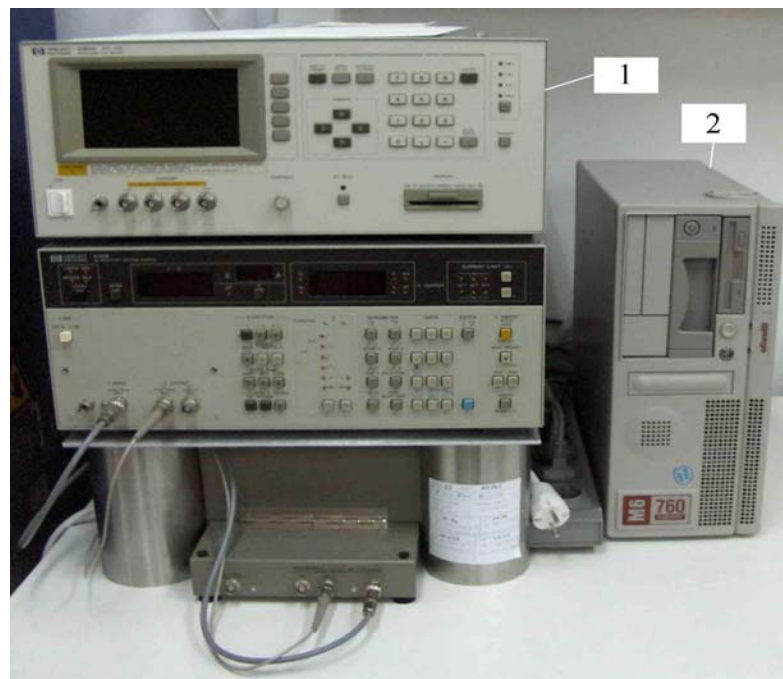
5.3 Όργανα μετρήσεων

5.3.1 HP 4284A Precision LCR Meter (γέφυρα μέτρησης LCR)

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

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

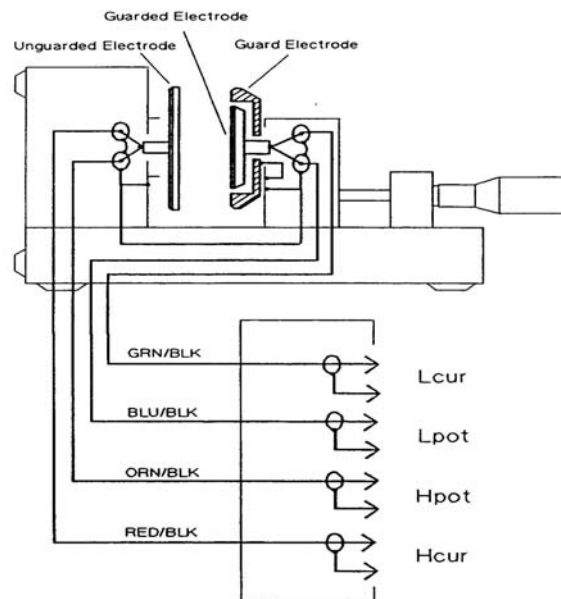
Με τη χρήση της κάρτας επικοινωνίας HP-IB η γέφυρα συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με κατάλληλο λογισμικό βασισμένο στη γλώσσα προγραμματισμού C δημιουργείται ένα ολοκληρωμένο σύστημα που μπορεί να χαρακτηρίζει πλήρως νέα υλικά με χειρισμό αποκλειστικά από υπολογιστή (σχήμα 5.5).



Σχήμα 5.5: Η γέφυρα LCR (1) και ο Η/Υ (2) για τον έλεγχό της

5.3.2 HP 16451B Dielectric Test Fixture (Κελί μετρήσεων)

Στο κελί μετρήσεων τοποθετούσαμε το προς μελέτη δισκίο, μετρώντας το πάχος του με τη βοήθεια του βερνιέρου. Το HP 16451B είναι μια δοκιμαστική διάταξη για τη μέτρηση διηλεκτρικών υλικών που συνδέεται με τη γέφυρα LCR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συχνότητες μέχρι 15MHz. Βασικά του στοιχεία είναι δύο μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) που σχηματίζουν έναν πυκνωτή. Συνοδεύεται από τετραπολικά καλώδια που αντισταθμίζουν τις θερμοκρασιακές μεταβολές στα άκρα τους για θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 55°C. Συγκεκριμένα το κελί είναι εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό ομοαξονικό καλώδιο (σχήμα 5.6), ηλεκτρόδια προστασίας (guard electrodes) και ένα μικρόμετρο που μετρά την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων με ακρίβεια εκατοστού του χιλιοστού. Το καλώδιο συνδέεται απευθείας στον τετραπολικό ακροδέκτη της γέφυρας LCR.



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα που δείχνει τον τρόπο σύνδεσης των ακροδεκτών του τετραπολικού καλωδίου με τα ηλεκτρόδια του κελιού

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



Σχήμα 5.7: Το κελί μετρήσεων

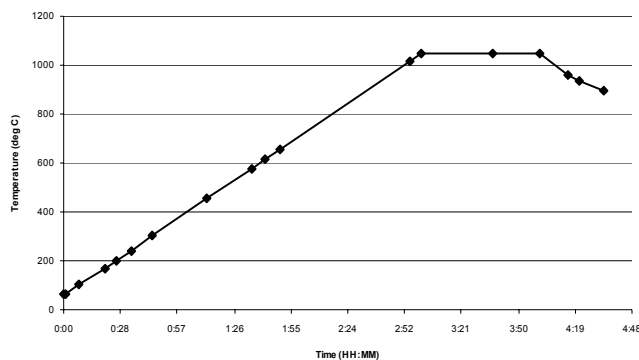
5.3.3 Φούρνος Nadertherm R 60/750/12 με ελεγκτή B170 (MB1)

Είναι ο φούρνος (σχήμα 5.8) που χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική κατεργασία των δισκίων μας. Είναι σωληνωτός (tube furnace) και προσφέρει θέρμανση μίας ζώνης (single-zone heating). Η διάμετρος του σωλήνα είναι 60mm, η ζώνη θέρμανσης έχει μήκος 75cm και η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να αναπτυχθεί είναι 1200°C. Μέσω του ελεγκτή (controller) ο χρήστης μπορεί να ορίσει την μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, τον χρόνο ανόδου, τον χρόνο παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία και την χρονοκαθυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας.



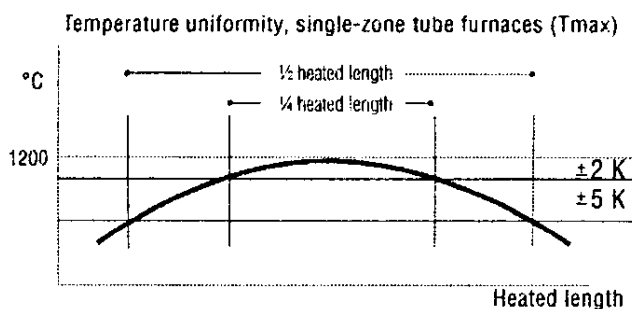
Σχήμα 5.8: Ο φούρνος της Nadertherm

Η λεπτομερής περιγραφή του τρόπου χρήσης της συσκευής παρατίθεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β. Για χρόνο ανόδου 3 ώρες και μέγιστη θερμοκρασία τους 1050°C με παραμονή σε αυτή για 2 ώρες η καμπύλη ανόδου έχει τη παρακάτω μορφή (σχήμα 5.9):



Σχήμα 5.9: Η αύξηση της θερμοκρασίας στο φούρνο είναι γραμμική. Η μείωση γίνεται τυχαία με φυσικό τρόπο

Επειδή η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά, ορίζοντας τον χρόνο ανόδου ορίζεται και ο ρυθμός ανόδου. Η πτώση της θερμοκρασίας γίνεται με φυσική απαγωγή και έχει προσεγγιστικά εκθετική μορφή. Οι μετρήσεις της θερμοκρασίας γίνονται με την χρήση θερμοζεύγους PtRh-PT, το οποίο βρίσκεται στη μέση του σωλήνα. Κατά την διάρκεια της θέρμανσης, ακόμα και αν τα άκρα είναι κλειστά, η θερμοκρασία δεν είναι ίση σε όλο το μήκος του σωλήνα αλλά εμφανίζει την παρακάτω κατανομή (σχήμα 5.10):



Σχήμα 5.10: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά μήκος της ζώνης θέρμανσης

Για το λόγο αυτό τα δοκίμια πρέπει να τοποθετούνται στην μέση του φούρνου και τα άκρα του σωλήνα να παραμένουν κλειστά κατά την διάρκεια της θέρμανσης. Τα δισκία εισάγονται στον φούρνο μέσα σε σκαφίδια κατασκευασμένα από αλούμινα ώστε να αντέχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 5.11). Η χρήση τους είναι απαραίτητη ώστε τα

δισκία να μεταφέρονται εντός και εκτός του σωλήνα θέρμανσης με ακρίβεια, ευκολία και με μειωμένες πιθανότητες ατυχήματος.



Σχήμα 5.11: Πυρίμαχο σκαφίδι και δισκία προς θερμική κατεργασία

5.3.4 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαδεδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Βασίζεται στην ακτινοβολήση του υλικού με ακτίνες X υπό συγκεκριμένη γωνία και στην μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού μας, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διάφορες γωνίες περίθλασης. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με την σύγκριση των κορυφών που προέκυψαν με γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων. Στην περίπτωση ανίχνευσης περισσότερων χημικών ενώσεων, ισχυρότερες είναι οι κορυφές των ενώσεων με την μεγαλύτερη αναλογία. Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου. Ο έλεγχος του οργάνου (σχήμα 5.15) και η καταγραφή των τιμών γίνεται μέσω υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού DiffracPlus. Το ίδιο λογισμικό περιλαμβάνει και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.



Σχήμα 5.15: XRD Siemens 5000

5.4 Θερμική επεξεργασία των δισκίων

Τα δισκία που κατασκευάσαμε εισήχθησαν στον φούρνο και θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες από 600C έως 1150C. Σε αυτή τη ζώνη αναμενόταν να συντελεστεί το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης (sintering). Η τελική θερμοκρασία ψησίματος επιτυγχανόταν κάθε φορά με τον ίδιο ρυθμό ανόδου και ο χρόνος παραμονής σε αυτή ήταν κοινός και ίσος με τρεις (3) ώρες για όλα τα δισκία. Ο ρυθμός ανόδου ήταν εύκολο να καθοριστεί επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας στο φούρνο γίνεται γραμμικά. Έτσι ορίζοντας το χρόνο ανόδου και γνωρίζοντας την αρχική θερμοκρασία ορίζεται και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας. Επιλέχθηκε να είναι τέτοιος ώστε η μετάβαση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20C) στους 850C να γίνεται σε τρεις (3) ώρες, δηλαδή ο ρυθμός να είναι 276,67 C/h. Αποφασίστηκε να μην προηγηθεί του ψησίματος κάποια διαδικασία αφύγρανσης (είτε εισαγωγή σε σύστημα κενού είτε θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία) γιατί η οποιαδήποτε ποσότητα υγρασίας θα απομακρυνόταν στα πρώτα στάδια του ψησίματος.

5.5 Διαδικασία των μετρήσεων

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

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά δίνεται από τον τύπο $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$, όπου $\epsilon_r' = k' = C/C_0$ και $\epsilon_r'' = k'' = G/\omega C_0$. Αυτό ισχύει μόνον αν το μετρούμενο υλικό καλύπτει ολόκληρη την περιοχή μεταξύ των πλακών. Στη δική μας περίπτωση όμως το εμβαδόν S_x του μετρούμενου δισκίου είναι μικρότερο από το εμβαδόν $S_{ολ}$ των πλακών, οπότε μια περιοχή του χώρου μεταξύ των πλακών καταλαμβάνεται από αέρα. Επομένως η χωρητικότητα που μετρούμε ισοδυναμεί με δύο παράλληλες χωρητικότητες, μία με εμβαδόν S_x που καλύπτει το δισκίο (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς k') και μία με εμβαδόν $S_A = S_{ολ} - S_x$ που περιέχει αέρα (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon = 1$). Οι χωρητικότητες αυτές δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

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

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

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

ενώ η χωρητικότητα του κενού είναι:

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

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

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

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

Με ανάλογο τρόπο, στον τύπο υπολογισμού του φανταστικού μέρους θεωρείται ότι η αγωγιμότητα G και η χωρητικότητα κενού C_0 αναφέρονται στο ίδιο εμβαδόν, πράγμα που δε συμβαίνει στην περίπτωσή μας. Για να ισχύει ο τύπος θα πρέπει αντί της μετρούμενης αγωγιμότητας G_m ($G_m = G_A + G_x = G_x$) να χρησιμοποιήσουμε την ισοδύναμη χωρητικότητα G_{eq}

που θα είχε το δισκίο αν καταλάμβανε όλη την επιφάνεια μεταξύ των πλακών. Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα είναι ανάλογη του εμβαδού ($G=\sigma S/d$), ο λόγος των αγωγιμοτήτων ισούται με το λόγο των εμβαδών και ισχύει:

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

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

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

Επομένως, η εφαπτομένη απωλειών είναι:

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

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

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

Οι παράμετροι που ορίζονταν για τις μετρήσεις ήταν:

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

Όταν ολοκληρωνόταν αυτή η σειρά μετρήσεων, αφαιρούσαμε το δισκίο από το κελί, ρυθμίζαμε με τη βοήθεια του βερνιέρου την απόσταση μεταξύ των πλακών να είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που είχαν όταν υπήρχε το δισκίο, και μετρούσαμε την χωρητικότητα του αέρα (C_{om}). Τέλος αποθηκεύαμε τις μετρήσεις σε ένα αρχείο και μετρούσαμε την διάμετρο του δισκίου η οποία ήταν πιθανό να είναι διαφορετική των 16mm λόγω φαινομένων που έλαβαν χώρα κατά τη θέρμανση του. Αυτό που απέμενε για να υπολογιστούν η μιγαδική σχετική διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon_r = k^*$), και η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) για κάθε συχνότητα ήταν η αναγωγή των εμβαδών μέσω των τύπων (1), (2) και (3).

Ένα παράδειγμα του πίνακα μετρήσεων όπως τις δίνει ο υπολογιστής και των τιμών των k' , k'' και $\tan\delta$ μετά την αναγωγή εμβαδών φαίνεται παρακάτω (πίνακας 5.1).

F	Cp	G	Geq	Cpo	K'm	K'	K''	TANGD
20	2,93E-10	5,65E-08	3,19E-07	7,09E-12	41,28511	228,2332	3,58E+02	1,57E+00
30	2,45E-10	5,94E-08	3,35E-07	6,23E-12	39,31394	217,1146	2,85E+02	1,31E+00
40	2,15E-10	6,56E-08	3,70E-07	5,63E-12	38,21476	210,9145	2,62E+02	1,24E+00
50	1,94E-10	7,27E-08	4,10E-07	5,44E-12	35,61021	196,2232	2,40E+02	1,22E+00
60	1,76E-10	7,93E-08	4,47E-07	5,41E-12	32,58021	179,1321	2,19E+02	1,22E+00
70	1,62E-10	8,52E-08	4,80E-07	5,37E-12	30,2615	166,0532	2,03E+02	1,23E+00
80	1,51E-10	9,06E-08	5,11E-07	5,36E-12	28,22079	154,5423	1,90E+02	1,23E+00
90	1,42E-10	9,54E-08	5,38E-07	5,37E-12	26,39375	144,2366	1,77E+02	1,23E+00
100	1,34E-10	9,99E-08	5,63E-07	5,35E-12	25,04218	136,6129	1,68E+02	1,23E+00
200	9,55E-11	1,33E-07	7,51E-07	5,31E-12	17,99185	96,84468	1,13E+02	1,16E+00
300	7,82E-11	1,61E-07	9,07E-07	5,30E-12	14,76187	78,62553	9,08E+01	1,15E+00
400	6,74E-11	1,85E-07	1,04E-06	5,31E-12	12,71021	67,0529	7,82E+01	1,17E+00
500	5,98E-11	2,06E-07	1,16E-06	5,31E-12	11,25918	58,86821	6,98E+01	1,19E+00
600	5,40E-11	2,25E-07	1,27E-06	5,31E-12	10,1546	52,63766	6,35E+01	1,21E+00
700	4,94E-11	2,43E-07	1,37E-06	5,31E-12	9,285556	47,73571	5,85E+01	1,23E+00
800	4,57E-11	2,58E-07	1,45E-06	5,31E-12	8,607279	43,90981	5,45E+01	1,24E+00
900	4,25E-11	2,72E-07	1,54E-06	5,31E-12	8,007284	40,52546	5,11E+01	1,26E+00
1000	4,01E-11	2,84E-07	1,60E-06	5,32E-12	7,533445	37,85271	4,80E+01	1,27E+00
2000	2,74E-11	3,73E-07	2,10E-06	5,32E-12	5,151139	24,41502	3,15E+01	1,29E+00
3000	2,27E-11	4,29E-07	2,42E-06	5,32E-12	4,263233	19,40668	2,41E+01	1,24E+00
4000	2,02E-11	4,72E-07	2,66E-06	5,32E-12	3,792603	16,75202	1,99E+01	1,19E+00
5000	1,86E-11	5,08E-07	2,87E-06	5,32E-12	3,495069	15,07375	1,72E+01	1,14E+00
6000	1,75E-11	5,40E-07	3,05E-06	5,32E-12	3,285927	13,89406	1,52E+01	1,09E+00
7000	1,67E-11	5,68E-07	3,20E-06	5,32E-12	3,137967	13,05947	1,37E+01	1,05E+00
8000	1,60E-11	5,96E-07	3,36E-06	5,32E-12	3,008113	12,32701	1,26E+01	1,02E+00
9000	1,55E-11	6,19E-07	3,49E-06	5,32E-12	2,915351	11,80378	1,16E+01	9,84E-01
10000	1,50E-11	6,44E-07	3,63E-06	5,32E-12	2,826237	11,30112	1,09E+01	9,62E-01
20000	1,28E-11	8,32E-07	4,69E-06	5,32E-12	2,399878	8,896188	7,02E+00	7,89E-01
30000	1,18E-11	9,74E-07	5,49E-06	5,32E-12	2,218845	7,87505	5,48E+00	6,96E-01
40000	1,12E-11	1,09E-06	6,17E-06	5,32E-12	2,112631	7,275936	4,61E+00	6,34E-01
50000	1,08E-11	1,20E-06	6,76E-06	5,32E-12	2,040705	6,870224	4,05E+00	5,89E-01
60000	1,06E-11	1,29E-06	7,29E-06	5,32E-12	1,987822	6,571933	3,64E+00	5,53E-01
70000	1,03E-11	1,39E-06	7,83E-06	5,32E-12	1,942102	6,314044	3,35E+00	5,30E-01
80000	1,02E-11	1,46E-06	8,22E-06	5,32E-12	1,913862	6,154751	3,08E+00	5,00E-01

90000	1,01E-11	1,50E-06	8,47E-06	5,31E-12	1,897614	6,063105	2,82E+00	4,65E-01
100000	9,90E-12	1,60E-06	9,04E-06	5,31E-12	1,863449	5,870392	2,71E+00	4,61E-01
200000	9,24E-12	2,15E-06	1,21E-05	5,31E-12	1,740018	5,174165	1,82E+00	3,52E-01
300000	8,95E-12	2,54E-06	1,43E-05	5,30E-12	1,686774	4,873833	1,43E+00	2,94E-01
400000	8,80E-12	2,83E-06	1,60E-05	5,31E-12	1,656259	4,701709	1,20E+00	2,55E-01
500000	8,68E-12	3,07E-06	1,73E-05	5,31E-12	1,636	4,58744	1,04E+00	2,26E-01
600000	8,60E-12	3,28E-06	1,85E-05	5,30E-12	1,621963	4,508261	9,26E-01	2,05E-01
700000	8,56E-12	3,40E-06	1,92E-05	5,30E-12	1,61443	4,46577	8,23E-01	1,84E-01
800000	8,49E-12	3,61E-06	2,04E-05	5,30E-12	1,602548	4,398749	7,64E-01	1,74E-01
900000	8,42E-12	3,78E-06	2,13E-05	5,29E-12	1,592051	4,339537	7,12E-01	1,64E-01
1000000	8,40E-12	3,82E-06	2,15E-05	5,28E-12	1,589946	4,327667	6,49E-01	1,50E-01

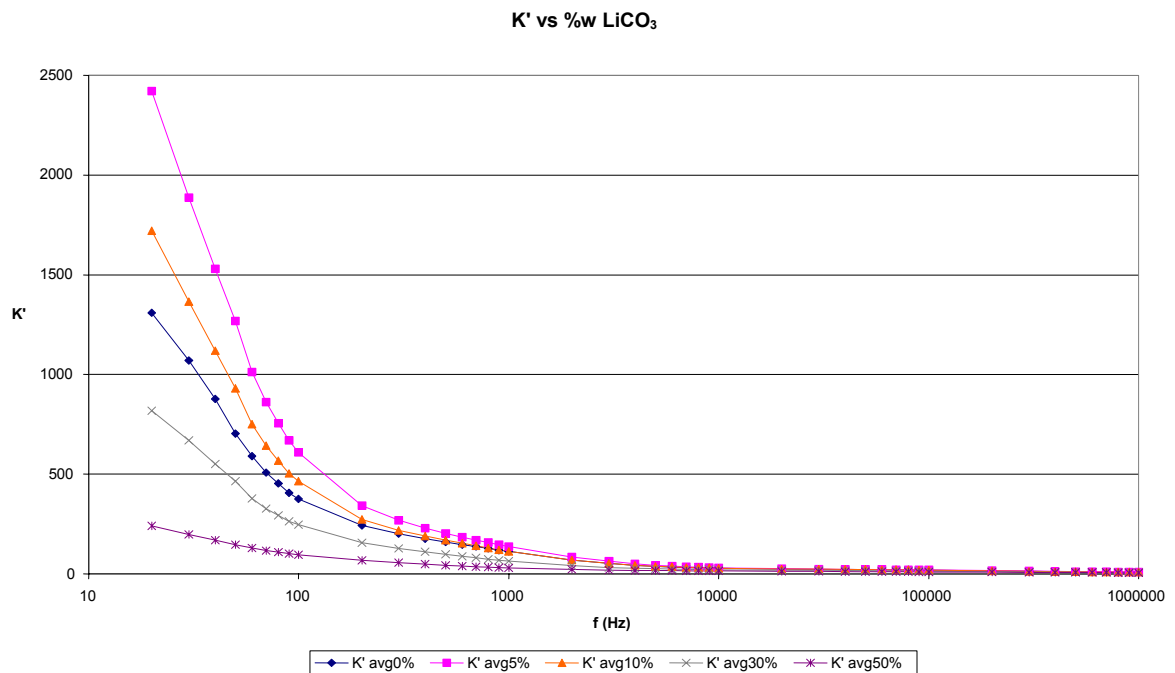
Πίνακας 5.1: Πίνακας μετρήσεων για δισκίο 50% TiO₂ - 50% LiCO₃ ψημένο στους 600C για τρεις ώρες.

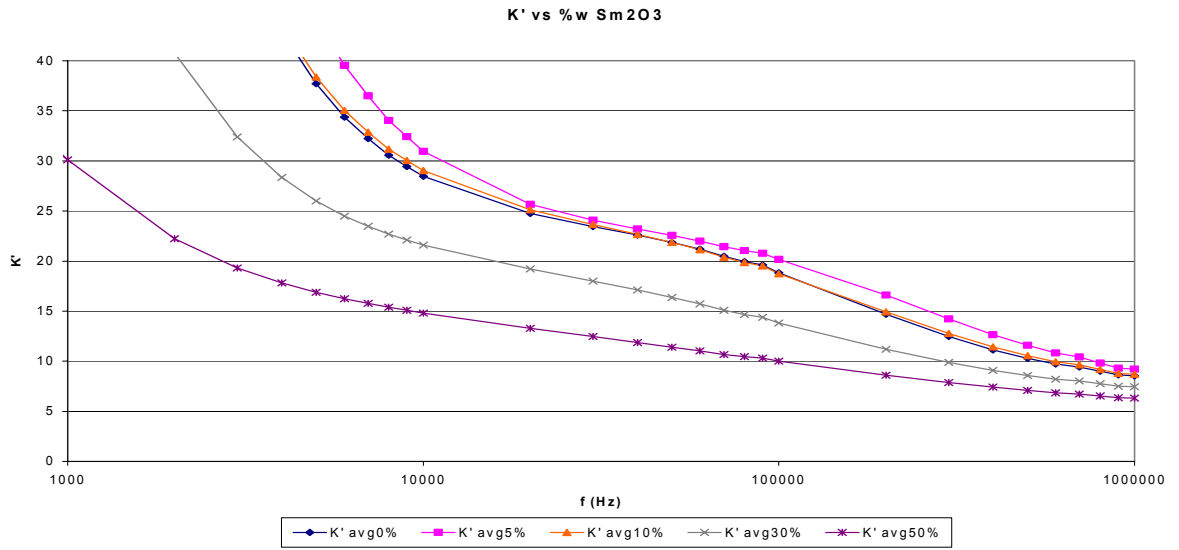
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Αποτελέσματα Πειραματικών Μετρήσεων

6.1 Εξάρτηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη σύσταση του μίγματος

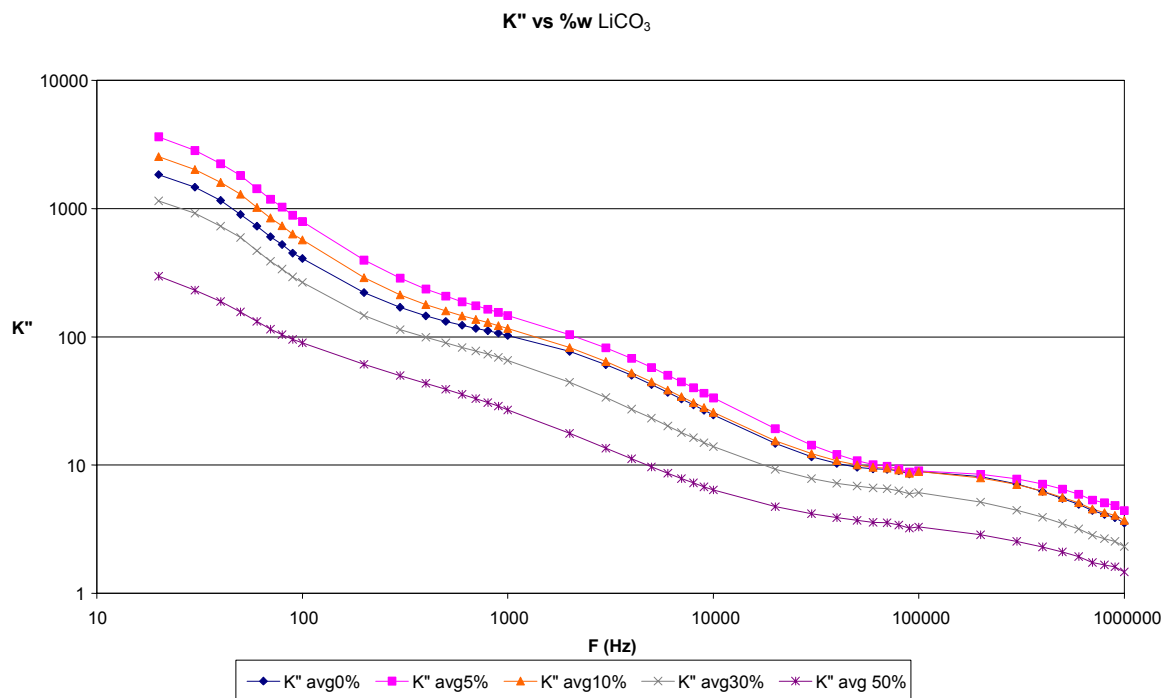
Με τον τρόπο που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο κατασκευάστηκαν δισκία από καθαρό TiO_2 και δισκία που περιείχαν LiCO_3 σε αναλογία μάζας 5%, 10%, 30% και 50%.

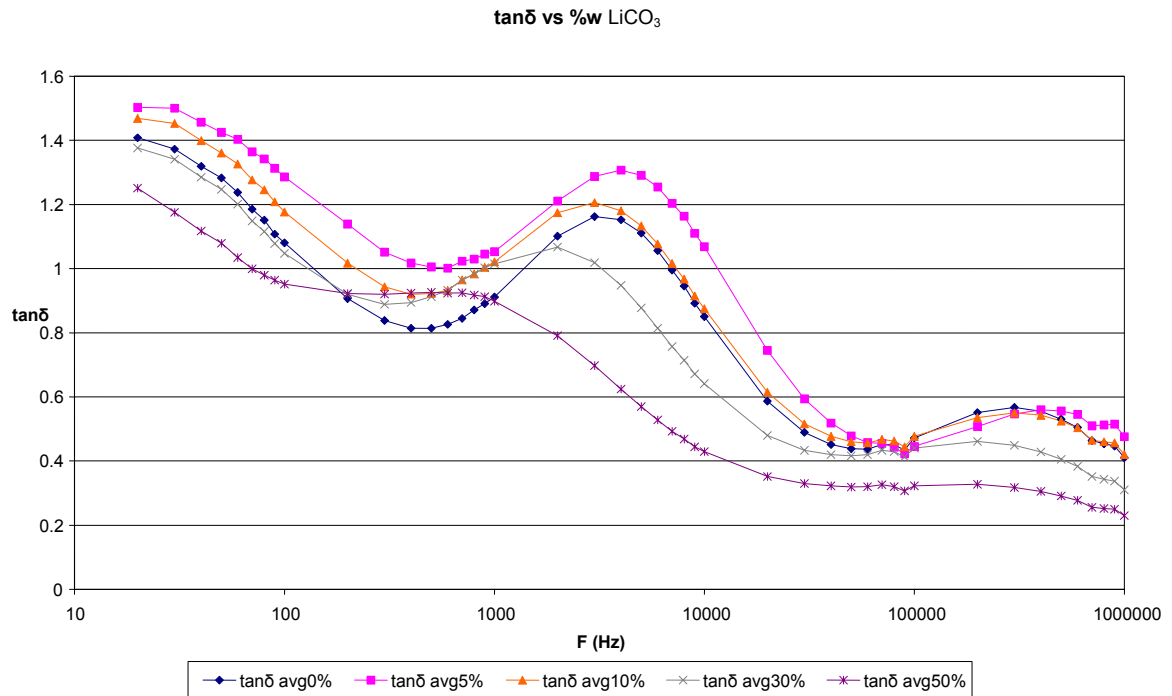
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων σε συνάρτηση με τη συχνότητα για τις διάφορες αναλογίες στη σύσταση του μίγματος και σε σύγκριση με τις μετρήσεις στο καθαρό TiO_2 . Για κάθε είδος δείγματος παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων όλων των δισκίων που κατασκευάστηκαν. Εδώ, όπως και παρακάτω, παρατίθενται δύο διαγράμματα για το πραγματικό μέρος της μιγαδικής σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ($\epsilon_r' = k'$) σε συνάρτηση με τη συχνότητα. Το πρώτο απεικονίζει τις τιμές σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων (20Hz – 1MHz) και το δεύτερο από τη συχνότητα του 1kHz και άνω. Αυτό γίνεται γιατί παρατηρείται μεγάλη μείωση στις χαμηλές συχνότητες (20Hz – 1kHz) οπότε το δεύτερο διάγραμμα προσφέρει καλύτερη άποψη της στο υπόλοιπο του φάσματος (1kHz – 1MHz). Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα του φανταστικού ($\epsilon_r'' = k''$) μέρους (σε λογαριθμική κλίμακα) και τέλος, της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.





Σχήμα 6.2: Η σχετική διηλεκτρική σταθερά K' για δισκία με διαφορετική σύσταση μίγματος, σε όλο το φάσμα (πάνω) και στις υψηλές συχνότητες (κάτω).





Σχήμα 6.3: Το φανταστικό μέρος κ'' (πάνω) και η εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ (κάτω) για δίσκία με διαφορετική σύσταση μίγματος σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι οι καμπύλες του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της μιγαδικής σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς έχουν την ίδια μορφή για όλα τα είδη δειγμάτων. Στις χαμηλές συχνότητες (20Hz – 1kHz) έχουν την μορφή υπερβολής. Στην συνέχεια οι τιμές των παραπάνω μεγεθών μειώνονται πιο ομαλά μέχρι τη συχνότητα του 1MHz. Η απότομη μείωση στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων με την αύξηση της συχνότητας οφείλεται πιθανότατα στην υψηλή χαλάρωση λόγω της διεπιφανειακής πόλωσης που εκδηλώνει το υλικό σε αυτές τις συχνότητες. Όταν η συχνότητα είναι σχετικά χαμηλή τα δίπολα που υπάρχουν στο υλικό μπορούν να παρακολουθούν τις μεταβολές του εφαρμοζόμενου πεδίου πιο εύκολα. Σε υψηλότερες συχνότητες οι μηχανισμοί πόλωσης εξασθενούν με αποτέλεσμα το υλικό να αποθηκεύει λιγότερη ενέργεια και συνεπώς να μειώνεται η σχετική διηλεκτρική σταθερά (κ'). Το γεγονός ότι εξασθενούν οι μηχανισμοί πόλωσης σημαίνει επιπλέον ότι τα «φορτία» ταλαντώνονται λιγότερο και επομένως μειώνονται οι απώλειες ενέργειας (κ''). Έτσι δικαιολογείται η ομοιομορφία που εμφανίζουν σε όλες τις μετρήσεις τα διαγράμματα των κ' και κ'' .

Λόγω της φύσης του υλικού, οι μηχανισμοί πόλωσης που κυριαρχούν είναι ηλεκτρονικής, ιοντικής και κυρίως διεπιφανειακής μορφής. Οι διεπιφάνειες των κόκκων

είναι ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την συνολικά αποθηκευόμενη ενέργεια και συνεπώς τα διηλεκτρικά μεγέθη. Η χαλάρωση είναι πολύ έντονη στις χαμηλές συχνότητες επειδή η διεπιφανειακή πόλωση είναι μηχανισμός που εκδηλώνεται στο πεδίο των συχνοτήτων ισχύος (έως 1kHz).

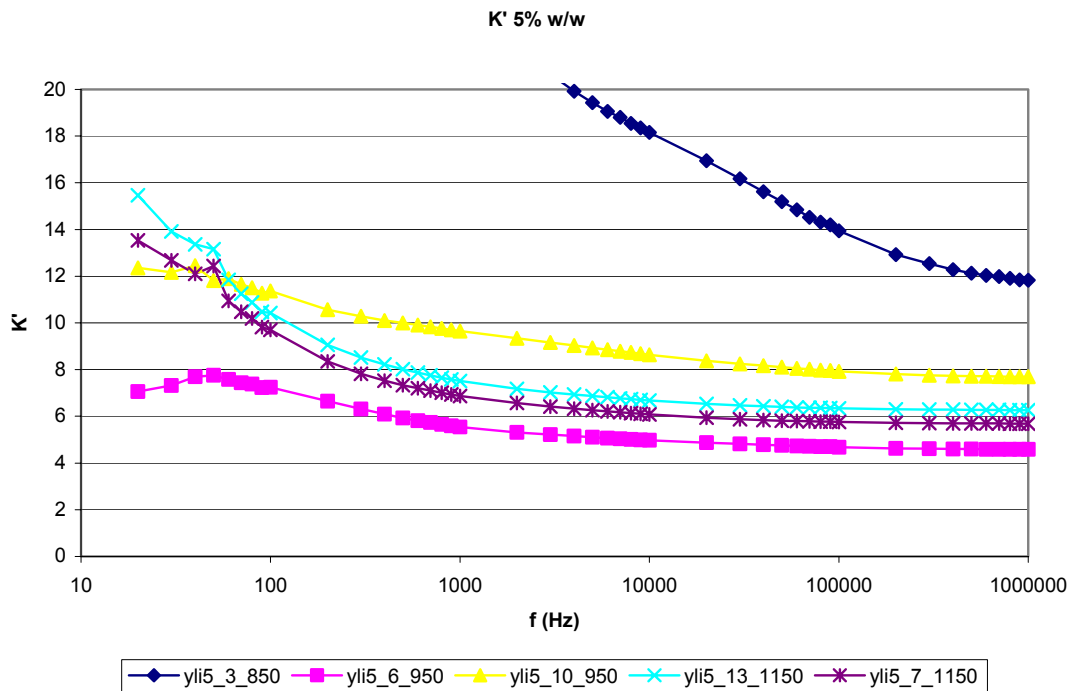
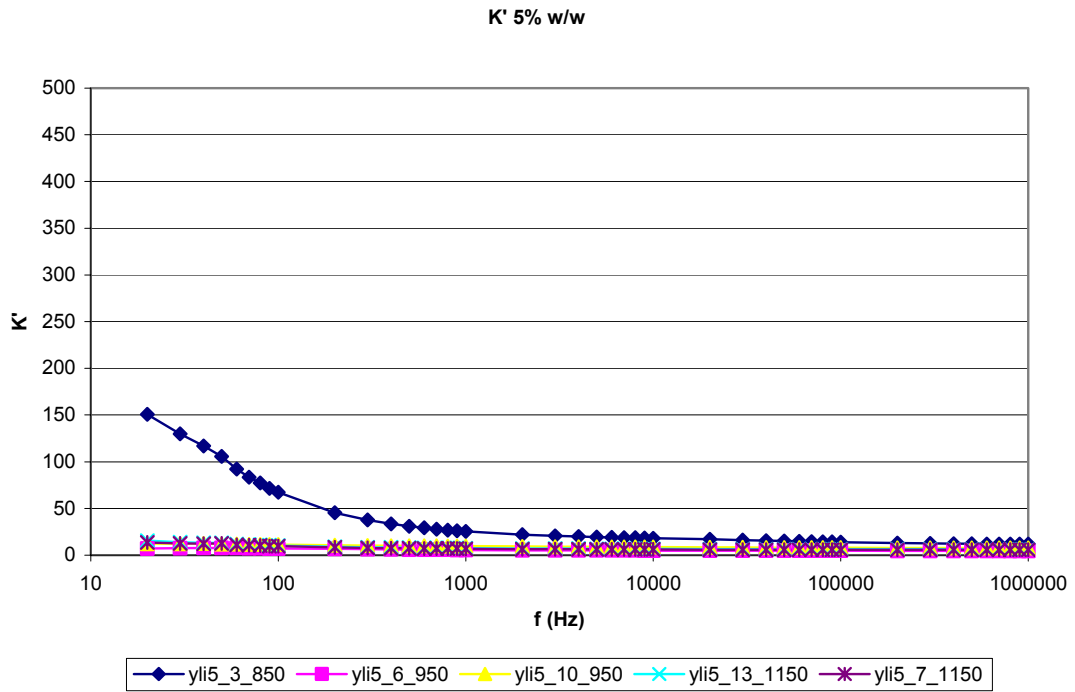
Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει το ποσοστό του LiCO_3 , τόσο μειώνονται οι τιμές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς σε όλες τις συχνότητες. Αυτό σημαίνει ότι η διηλεκτρική χαλάρωση εξασθενεί όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία του LiCO_3 στο μίγμα. Όμως, θα περίμενε κανείς ότι η πλήρης απουσία LiCO_3 θα οδηγήσει σε ακόμη ψηλότερες τιμές διηλεκτρικών μεγεθών. Παρόλα αυτά, αυτό δεν ισχύει καθώς οι μέσες τιμές των μετρήσεων για τα δισκία καθαρού TiO_2 είναι χαμηλότερη από αυτές των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας LiCO_3 (5% και 10%). Επομένως είναι πιθανό η παρουσία του LiCO_3 σε μικρές ποσότητες να διεγείρει περισσότερο κάποιους μηχανισμούς χαλάρωσης σε σύγκριση με το καθαρό TiO_2 , η σταδιακή αύξηση όμως της ποσότητας να οδηγεί σε εξασθένηση του φαινομένου.

Η εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ για τα δείγματα καθαρού TiO_2 παρουσιάζει συντονισμούς σε δύο διαφορετικές συχνότητες. Ο πρώτος συμβαίνει στην περιοχή 1kHz – 10kHz και παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις τόσο στην ακριβή θέση όσο και στο πλάτος του. Ο δεύτερος είναι ασθενέστερος αλλά πιο σταθερός και εμφανίζεται στα 500kHz περίπου. Στα μίγματα με χαμηλή περιεκτικότητα LiCO_3 , ο πρώτος συντονισμός γίνεται πιο έντονος και σε υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με το μέσο όρο του καθαρού TiO_2 . Όμως η αύξηση της περιεκτικότητας του LiCO_3 οδηγεί στην αντίστροφη πορεία, δηλαδή η συχνότητα και το πλάτος του συντονισμού μετακινούνται σε μικρότερες τιμές. Τέλος, ο δεύτερος συντονισμός παραμένει περίπου αμετάβλητος για χαμηλές περιεκτικότητες LiCO_3 , ενώ εξασθενεί όσο αυξάνει η ποσότητα του LiCO_3 (και μειώνεται η ποσότητα του TiO_2) στο μείγμα.

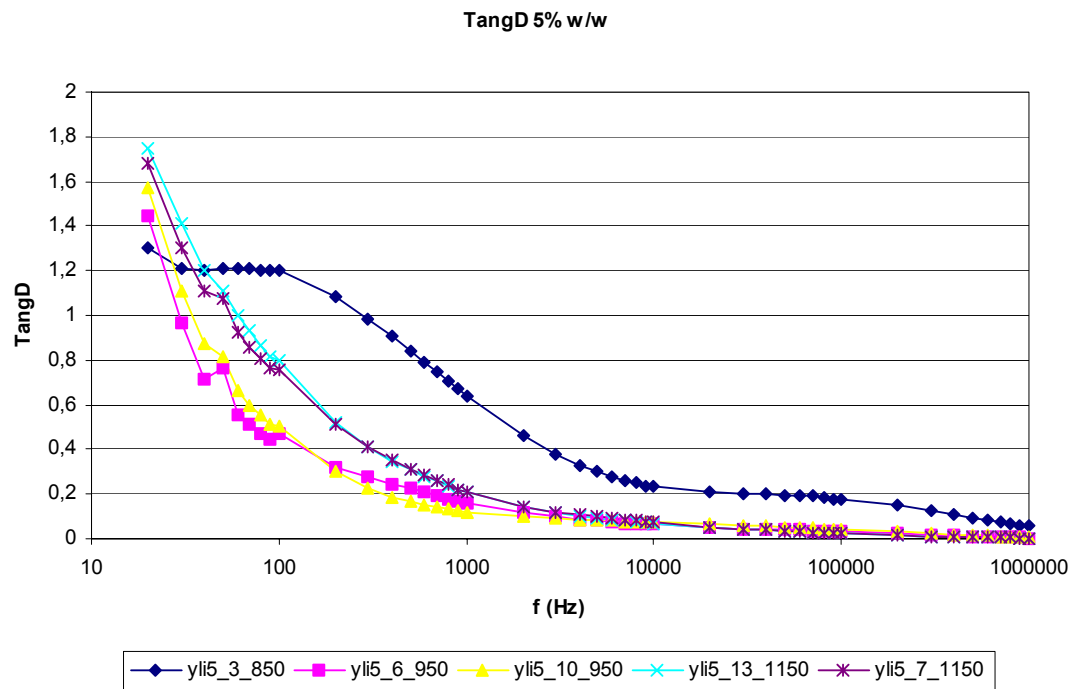
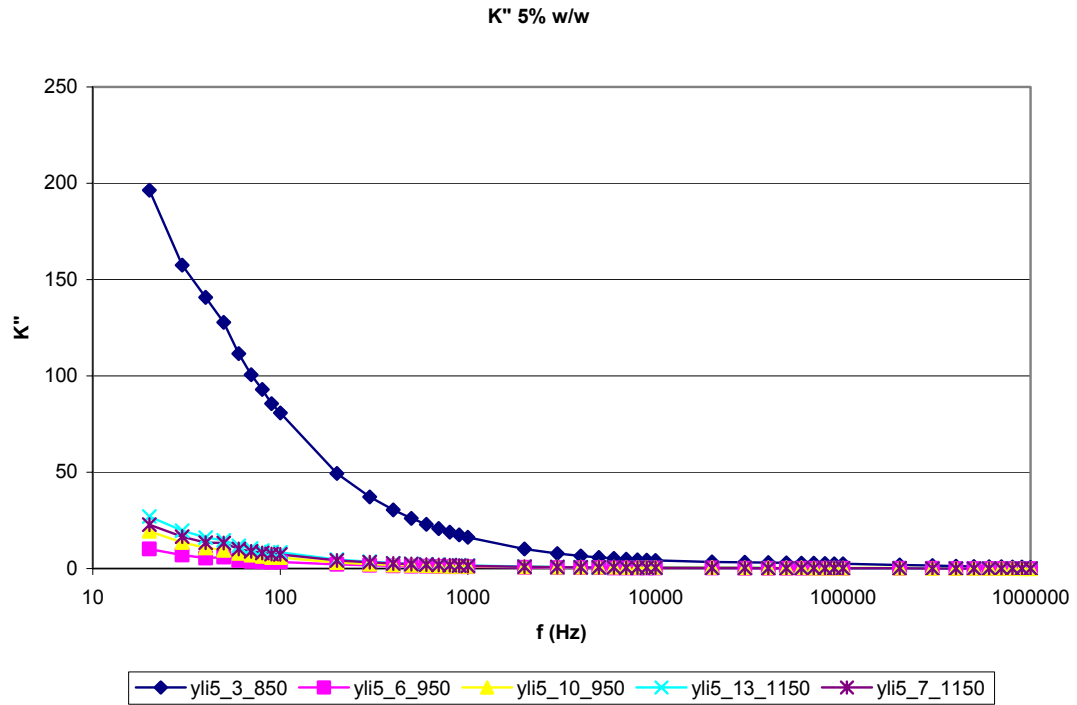
6.2 Εξαρτηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη θερμική επεξεργασία

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη για τα δισκία μιγμάτων TiO_2 και LiCO_3 , μετά τη θερμική επεξεργασία τους. Για κάθε αναλογία μίγματος παρουσιάζονται στο ίδιο διάγραμμα τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλα τα δισκία που θερμάνθηκαν και συγκρίνονται με το μέσο όρο των αντίστοιχων δισκίων που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία.

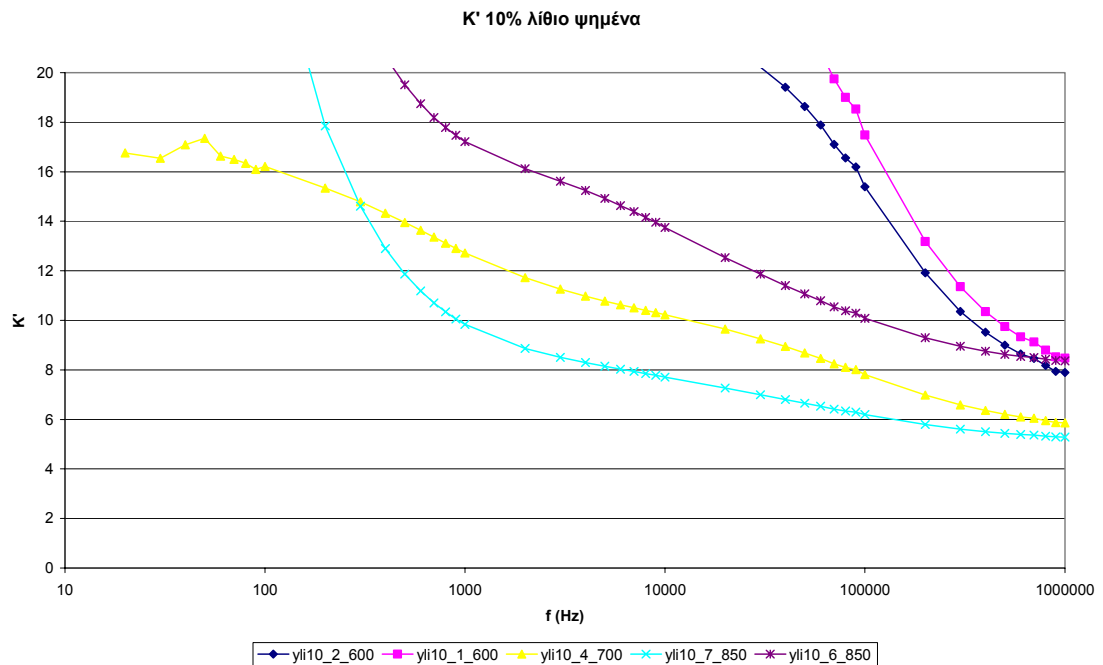
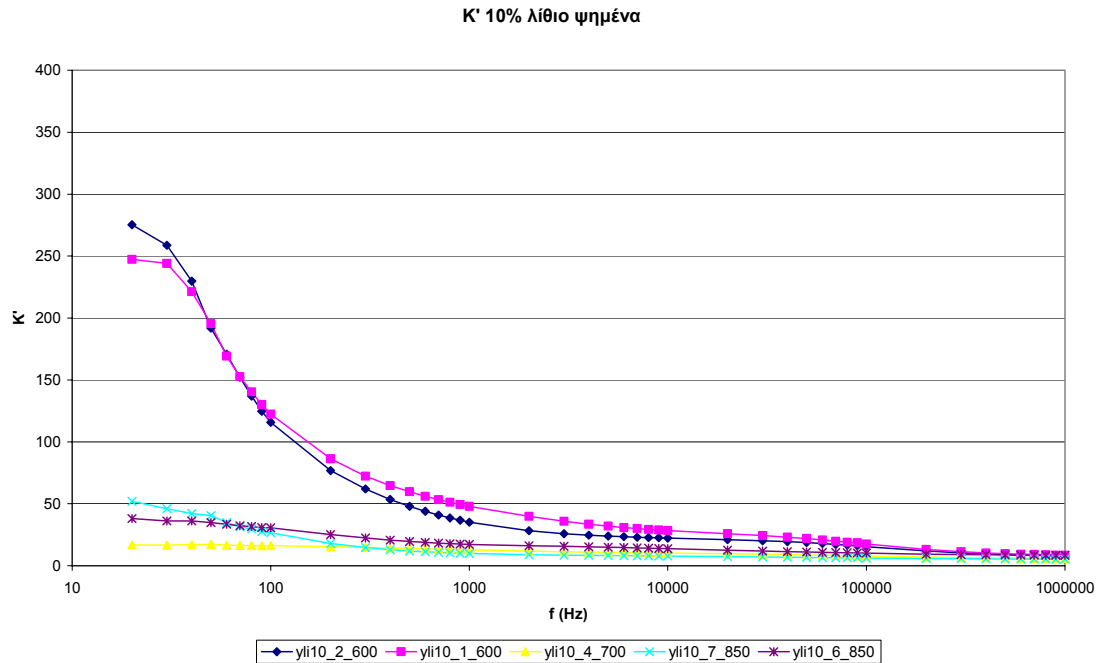
Όπως και προηγουμένως, σε κάθε περίπτωση παρατίθενται δύο διαγράμματα για τη σχετική διηλεκτρική σταθερά κ' (ώστε να διακρίνονται τόσο οι χαμηλές όσο και οι ψηλές τιμές) και από ένα διάγραμμα για το φανταστικό μέρος κ'' και την εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$.



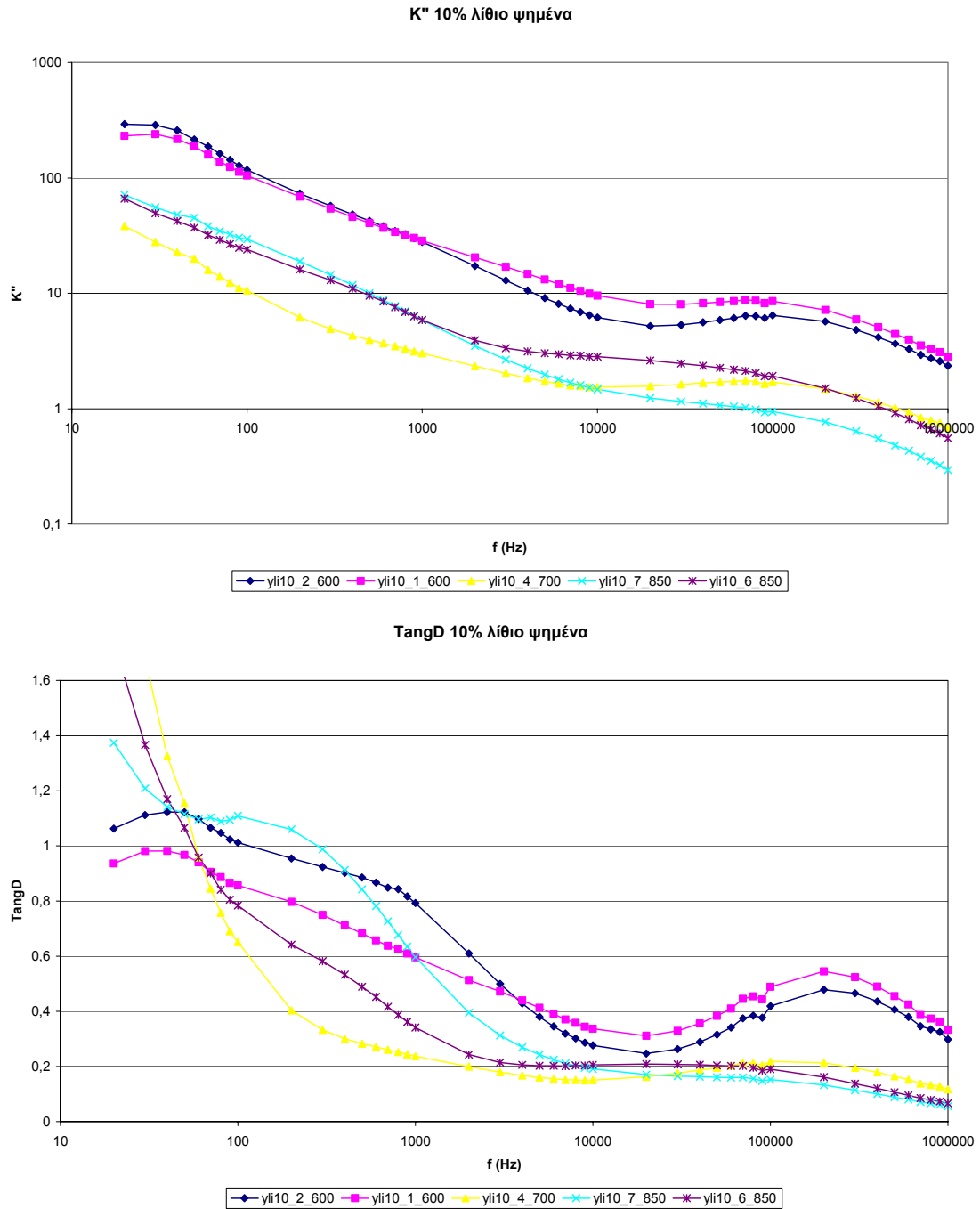
Σχήμα 6.4: Η σχετική διηλεκτρική σταθερά k' για δισκία περιεκτικότητας 5% κ.β. LiCO_3 , με διαφορετική θερμική επεξεργασία, για δύο κλίμακες στον κατακόρυφο άξονα..



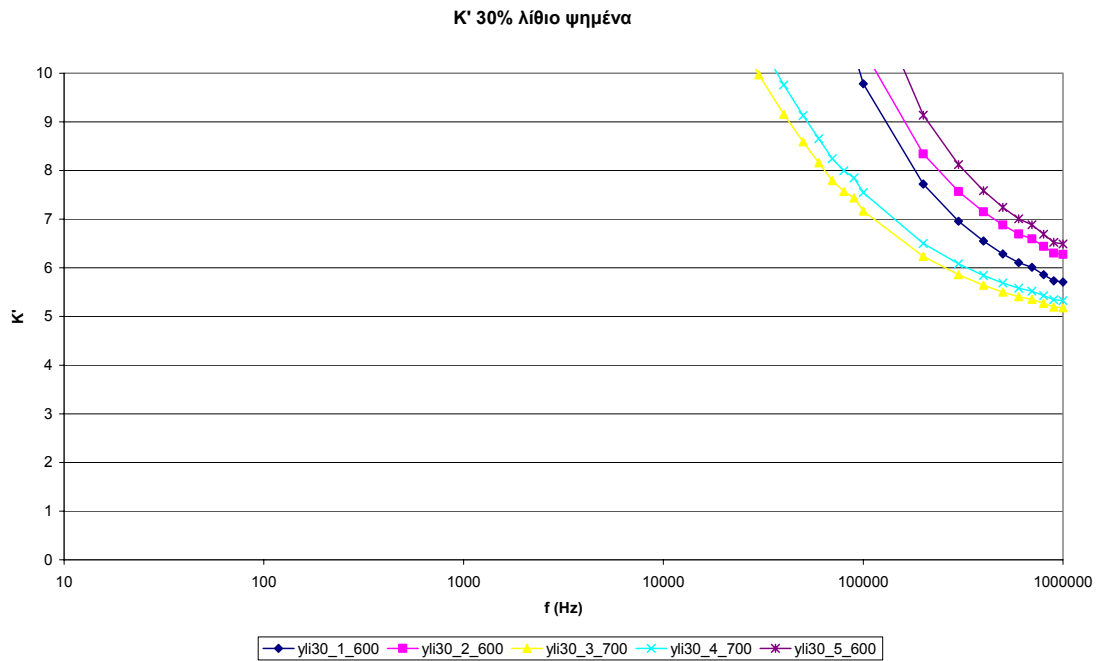
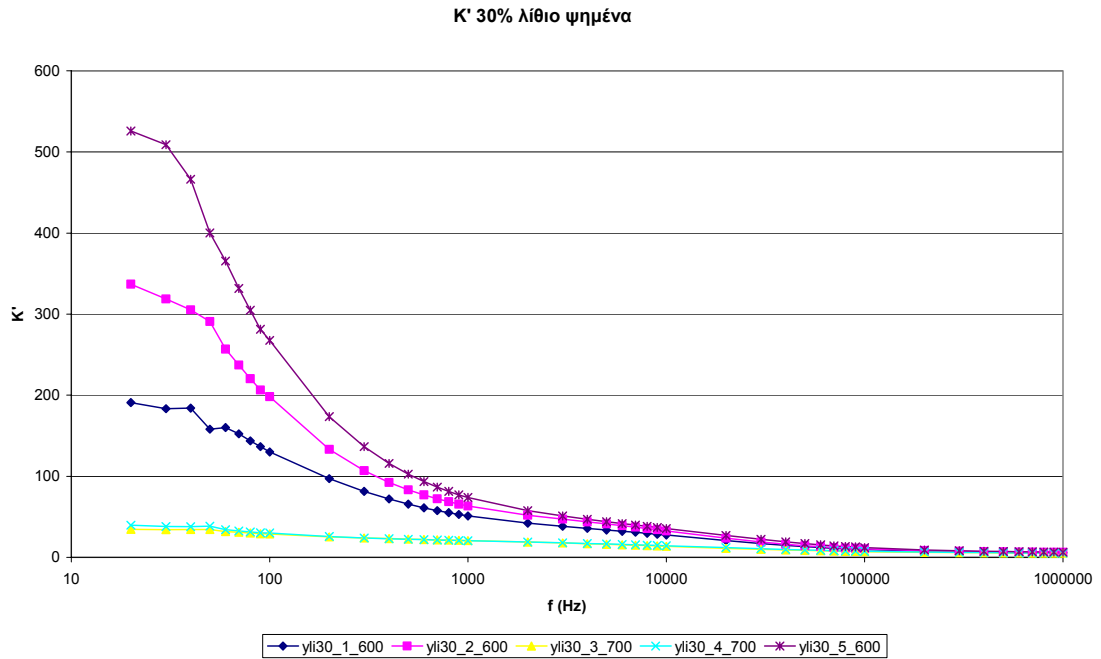
Σχήμα 6.5: Το φανταστικό μέρος k'' (πάνω) και η εφαιπτομένη απωλειών $\tan\delta$ (κάτω) για δισκία 5% κ.β. LiCO_3 με διαφορετική θερμική επεξεργασία σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.



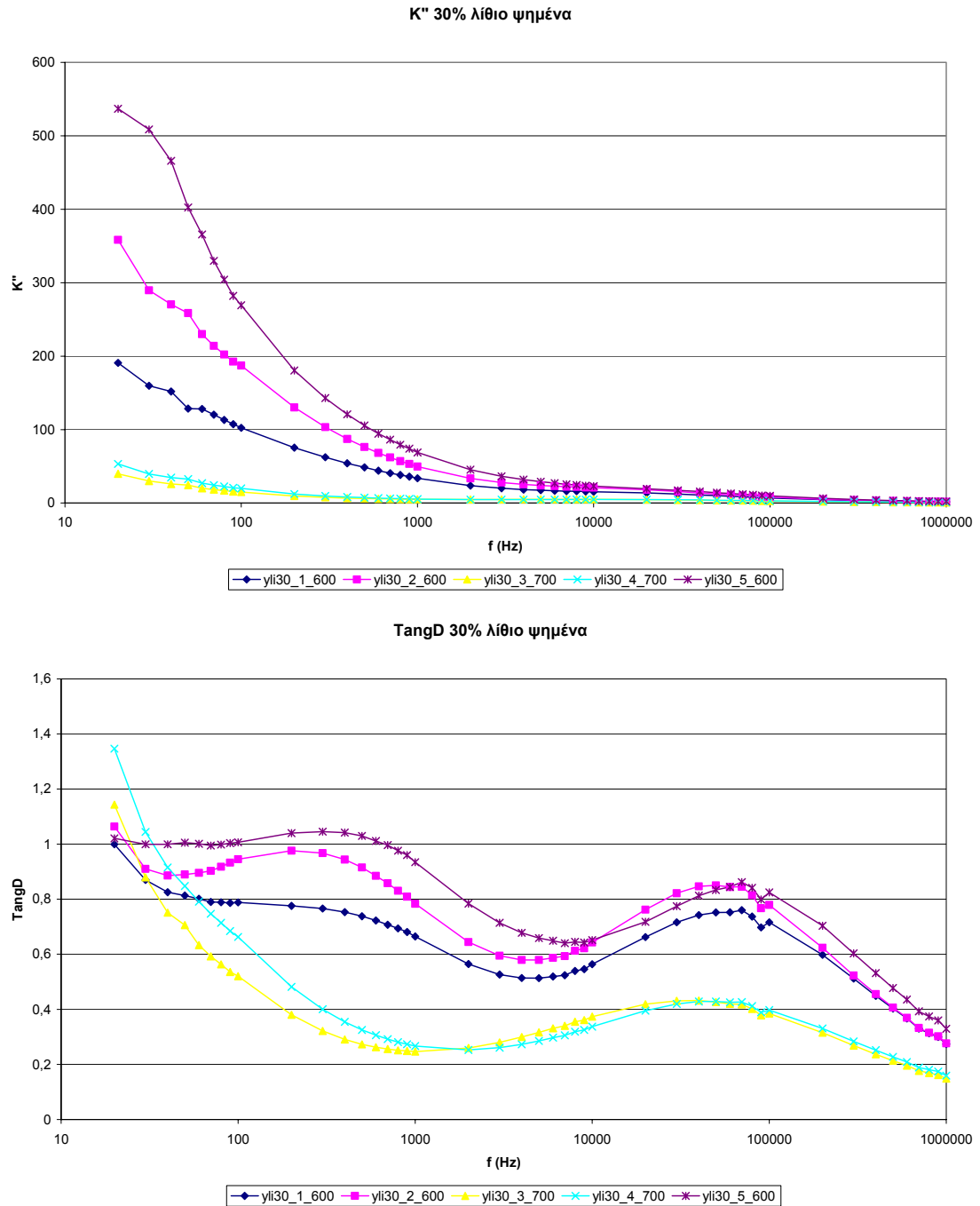
Σχήμα 6.6: Η σχετική διηλεκτρική σταθερά κ' για δισκία περιεκτικότητας 10% κ.β. LiCO_3 , με διαφορετική θερμική επεξεργασία, για δύο κλίμακες στον κατακόρυφο άξονα.



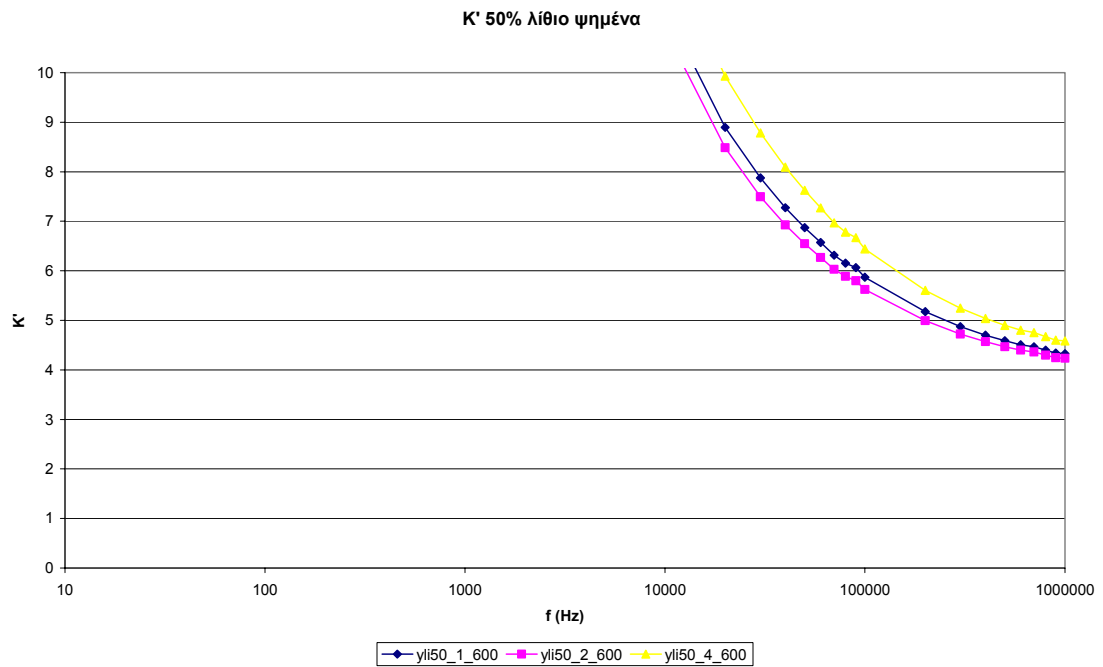
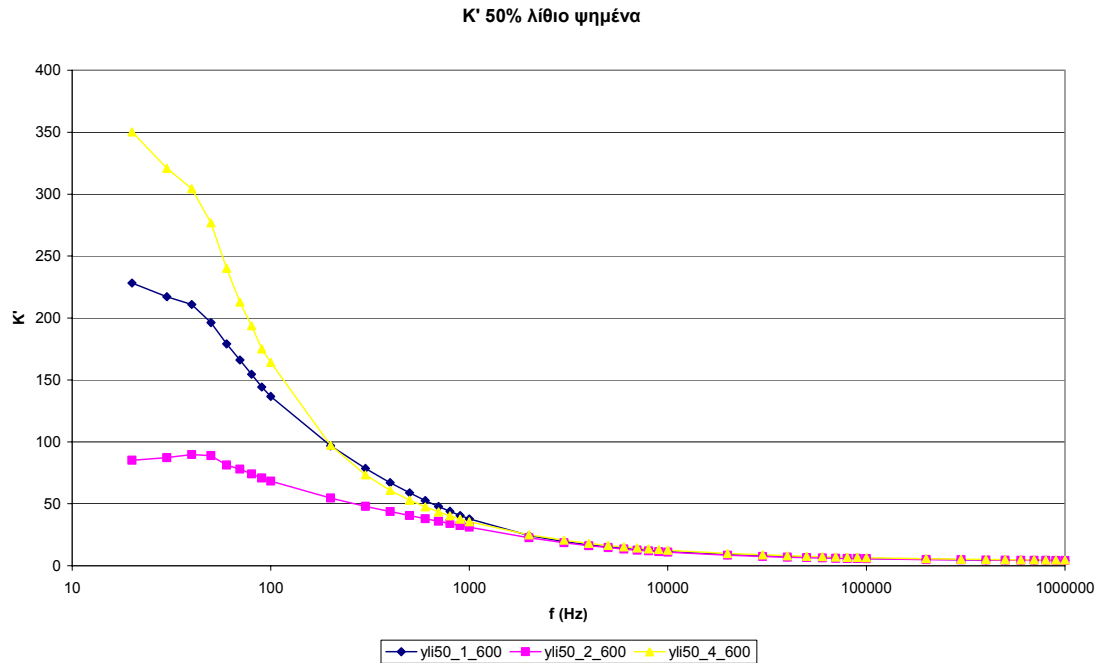
Σχήμα 6.7: Το φανταστικό μέρος κ'' (πάνω) και η εφαιπτομένη απωλειών $\tan\delta$ (κάτω) για δισκία 10% κ.β. LiCO_3 με διαφορετική θερμική επεξεργασία σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.



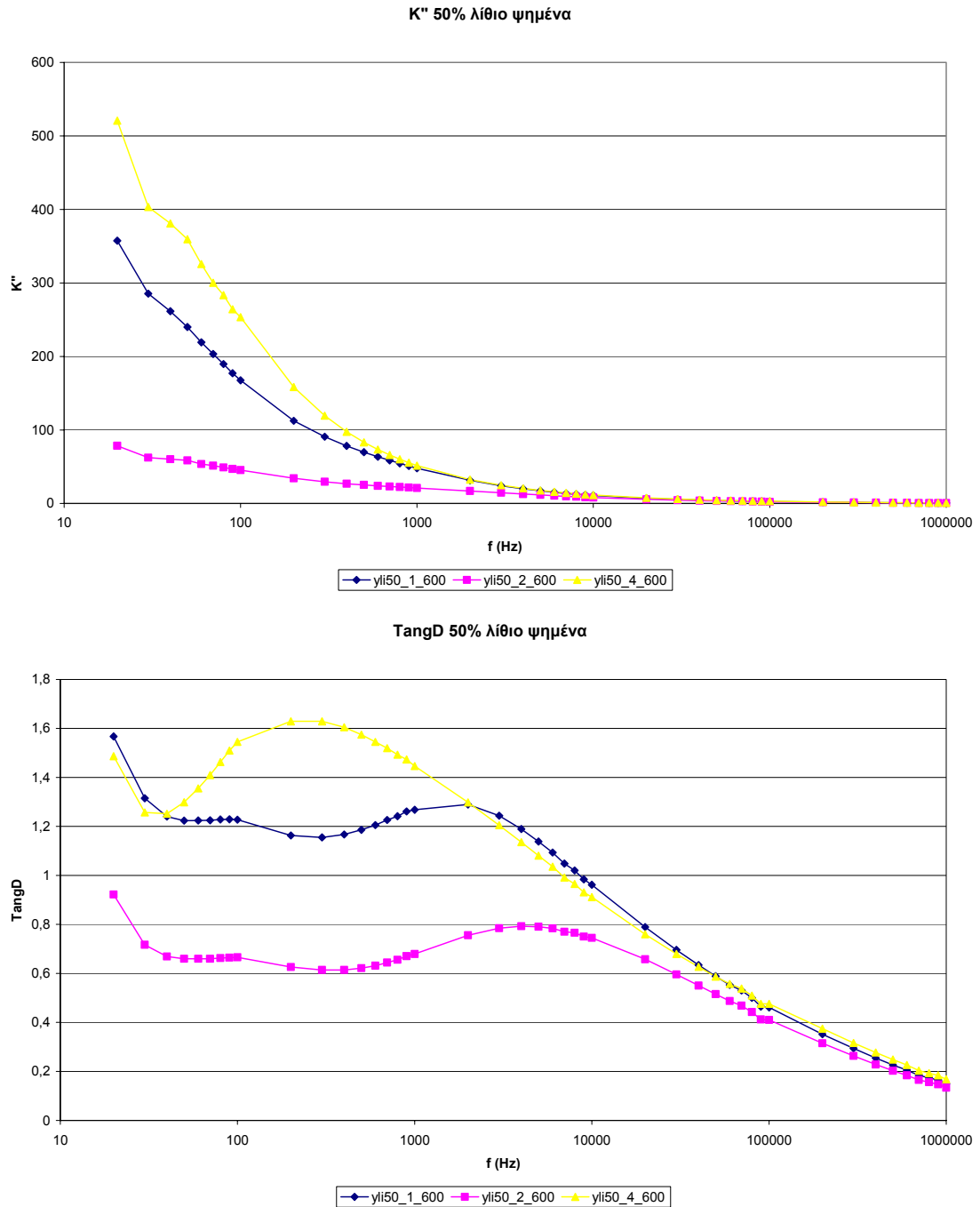
Σχήμα 6.8: Η σχετική διηλεκτρική σταθερά κ' για δισκία περιεκτικότητας 30% κ.β. LiCO_3 , με διαφορετική θερμική επεξεργασία, για δύο κλίμακες στον κατακόρυφο άξονα.



Σχήμα 6.9: Το φανταστικό μέρος κ'' (πάνω) και η εφαιπτομένη απωλειών $\tan\delta$ (κάτω) για δισκία 30% κ.β. LiCO_3 με διαφορετική θερμική επεξεργασία σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.



Σχήμα 6.10: Η σχετική διηλεκτρική σταθερά κ' για δισκία περιεκτικότητας 50% κ.β. LiCO_3 , με διαφορετική θερμική επεξεργασία, για δύο κλίμακες στον κατακόρυφο άξονα.



Σχήμα 6.11: Το φανταστικό μέρος κ'' (πάνω) και η εφαιπτομένη απωλειών $\tan\delta$ (κάτω) για δισκία 50% κ.β. LiCO_3 με διαφορετική θερμική επεξεργασία σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε γενικά ότι η k' γενικά μειώνεται στις χαμηλές συχνότητες σε σχέση με τα άψητα δισκία. Αυτό οφείλεται στο ότι οι κόκκοι του υλικού ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μεγαλύτερους (πυροσυσσωμάτωση). Επομένως οι επιφάνειες μεταξύ των κόκκων μειώνονται και άρα μειώνεται το φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης. Για τον ίδιο λόγο το ρεύμα απωλειών (που καθορίζει το k'') είναι μικρότερο.

Στις υψηλές συχνότητες η k' είναι πάντοτε μικρή, αφού δεν εμφανίζεται χαλάρωση λόγω διεπιφανειακής πόλωσης. Επομένως οι μεταβολές μετά το ψήσιμο είναι γενικά μικρές, κυρίως για χαμηλές θερμοκρασίες. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως όταν η θερμοκρασία ανέβει αρκετά παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές. Συγκεκριμένα, στους 850°C παρατηρείται μικρή αύξηση της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς k' στις υψηλές συχνότητες για δισκία με 5% LiCO_3 . Αντίθετα, για δισκία με 10% και 30% LiCO_3 που θερμάνθηκαν στους 850°C η k' μειώνεται σε τιμές 4-5, αντί για 8-9 που ήταν προηγουμένως. Όμως στη θερμοκρασία αυτή η μορφή των δισκίων μετά το ψήσιμο δεν είναι πάντοτε καλή, καθώς παρουσιάζουν επιφανειακές ανωμαλίες που επηρεάζουν την ακρίβεια των μετρήσεων.

Η μορφή του φανταστικού μέρους k'' είναι συνήθως παρόμοια με αυτή του k' . Η εφραπτομένη απωλειών $\tan\delta$ γενικά μειώνεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες, κυρίως επειδή εξασθενίζει ο συντονισμός στις μεσαίες συχνότητες (περίπου 5kHz). Η μείωση αυτή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ξήρανση του δισκίου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας.

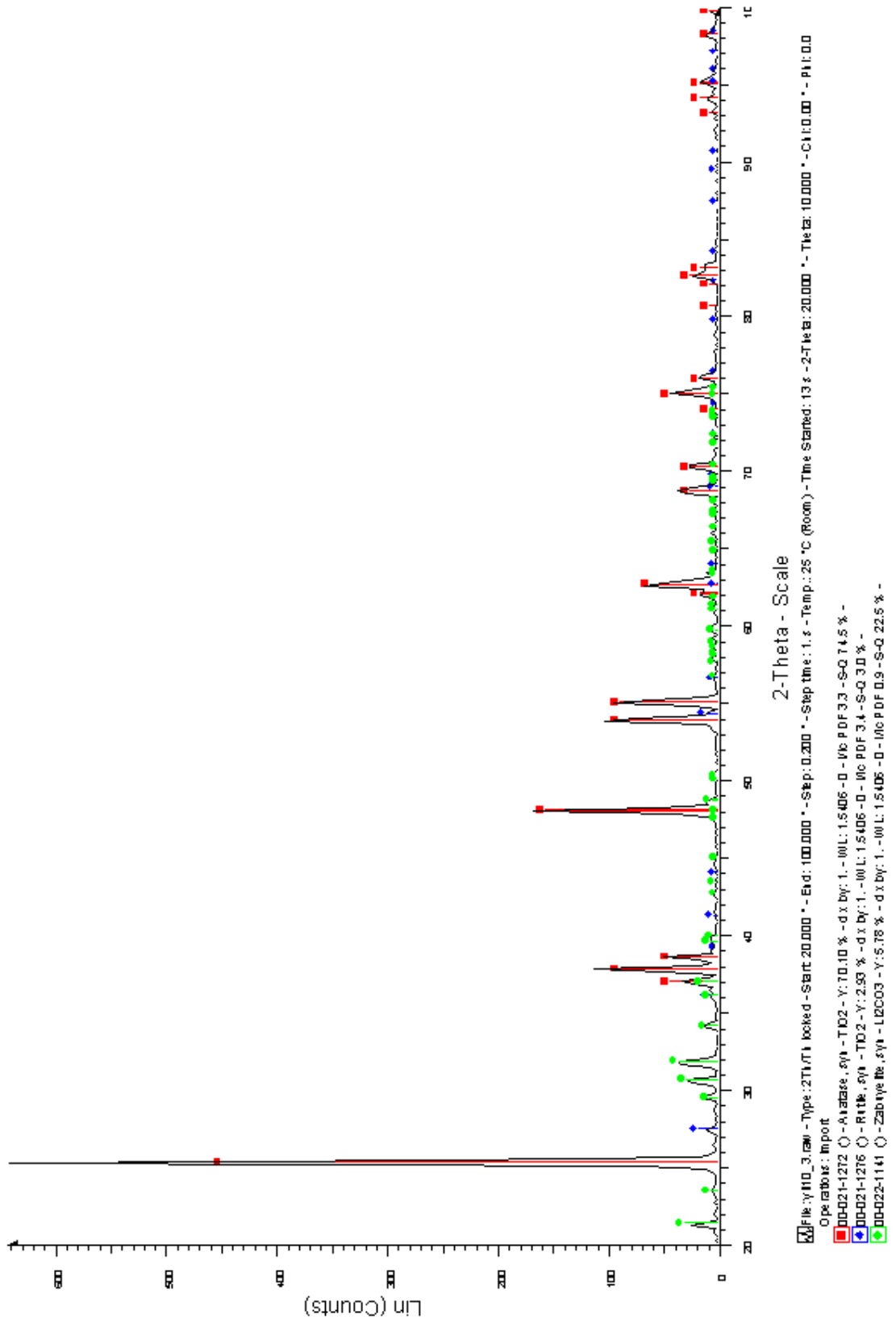
6.3 Κρυσταλλική δομή του υλικού – αποτελέσματα XRD

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξέτασης των δισκίων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Μελετήθηκαν δισκία χωρίς θερμική επεξεργασία και δισκία που θερμάνθηκαν στους 700°C και 950°C. Τα αποτελέσματα βρίσκονται στα σχήματα που ακολουθούν.

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι στα δοκίμια χωρίς επεξεργασία το TiO₂ βρίσκεται κυρίως με τη μορφή του ανατασίου και πολύ λιγότερο του ρουτιλίου. Αντίθετα στους 950°C έχει ήδη μετατραπεί κατά το μεγαλύτερο μέρος σε ρουτίλιο.

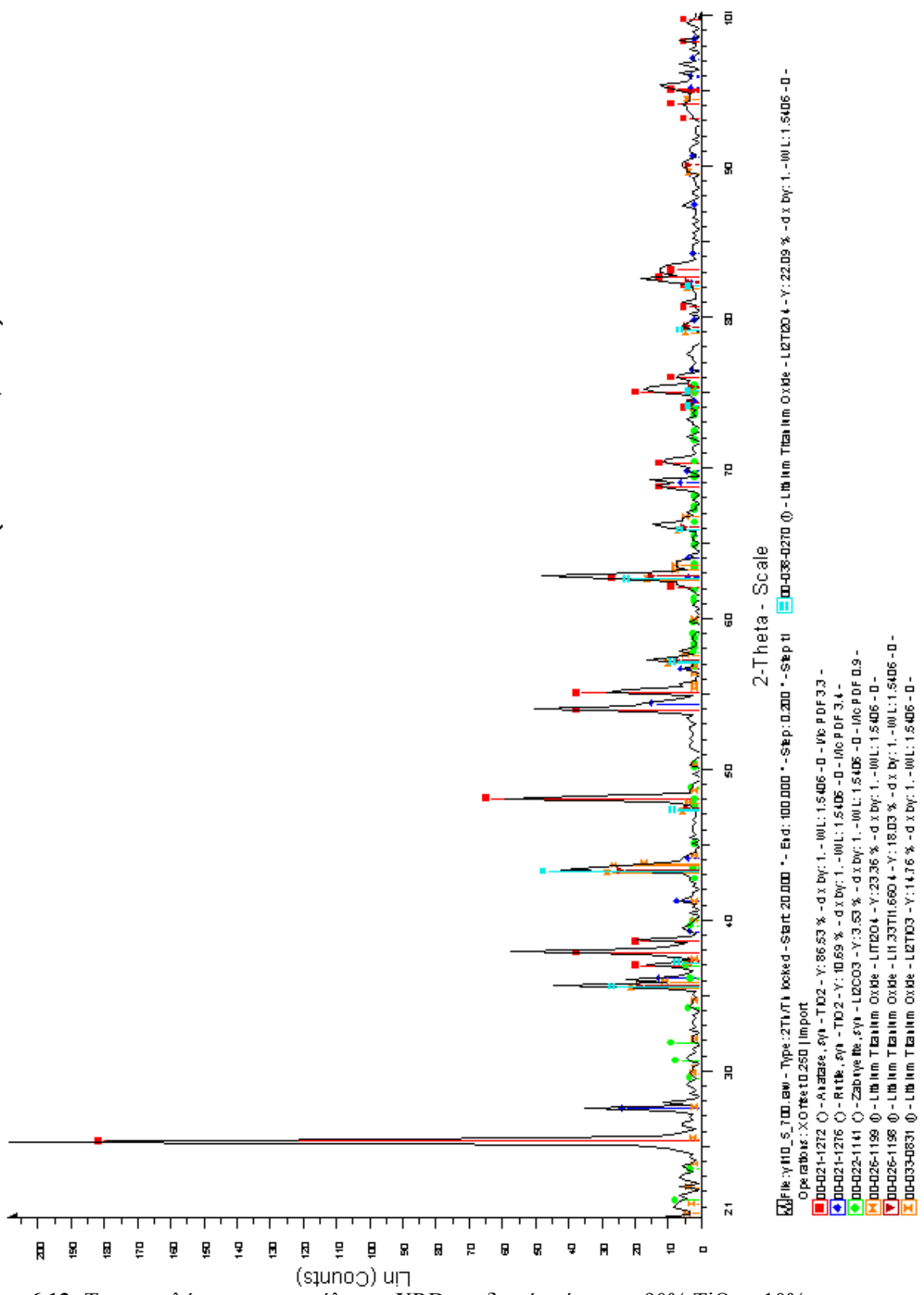
Στους 950°C στα διαγράμματα εμφανίζονται ορισμένες νέες κορυφές, αρκετά χαμηλές σε σχέση με αυτές του TiO₂. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε κάποιο σύνθετο οξείδιο που προέκυψε από την αντίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθεί ποιο οξείδιο ανιχνεύεται, καθώς οι χαρακτηριστικές γραμμές τους βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους και επιπλέον η μία κύρια γραμμή ταυτίζεται με την κύρια γραμμή του ρουτιλίου.

90% TiO₂ - 10% Li₂CO₃ not treated



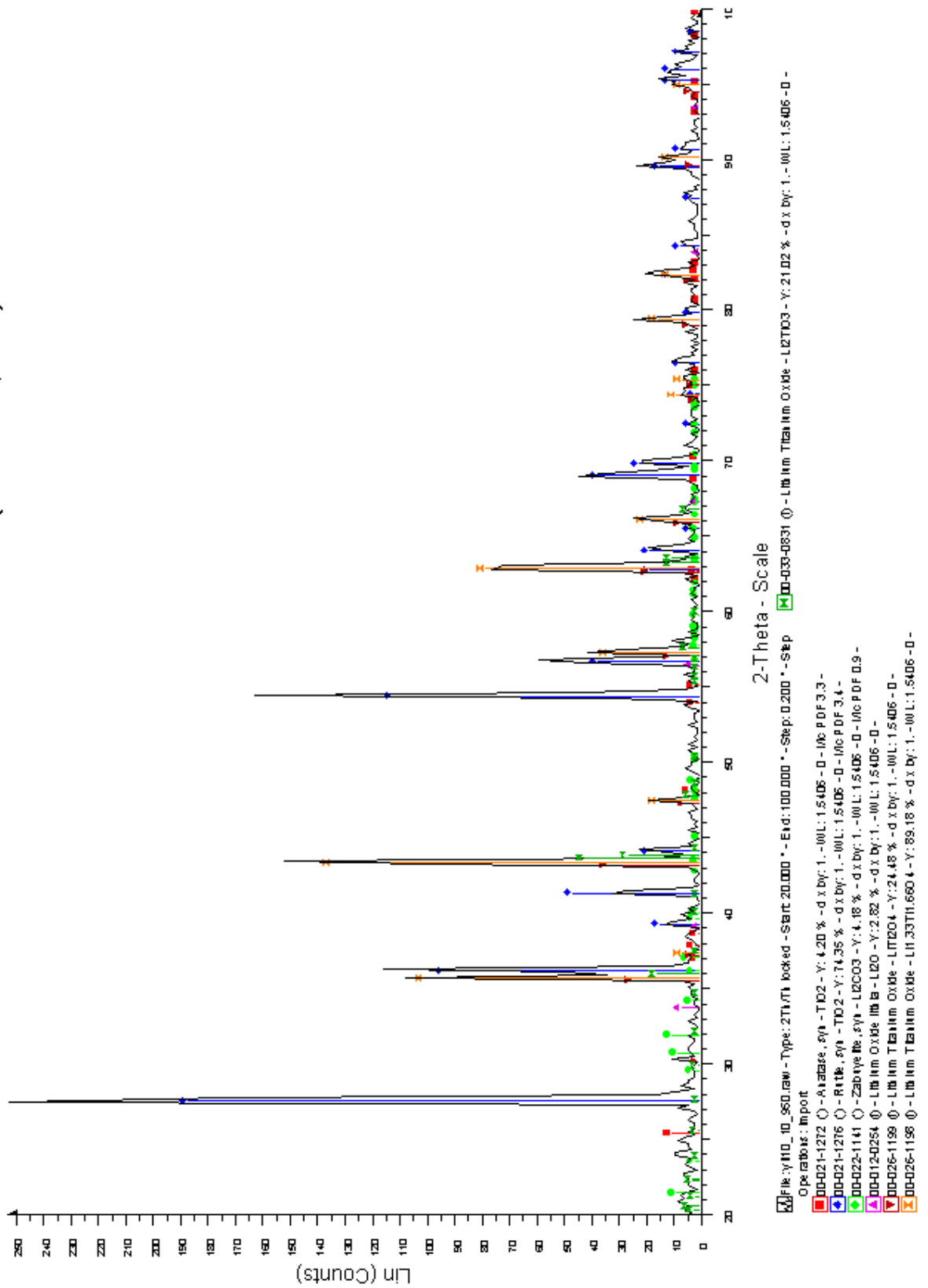
Σχήμα 6.12: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για δισκίο μίγματος 90% TiO₂ – 10% LiCO₃ χωρίς θερμική επεξεργασία.

95% TiO2 - 5% Li2CO3 (700oC, 3h)



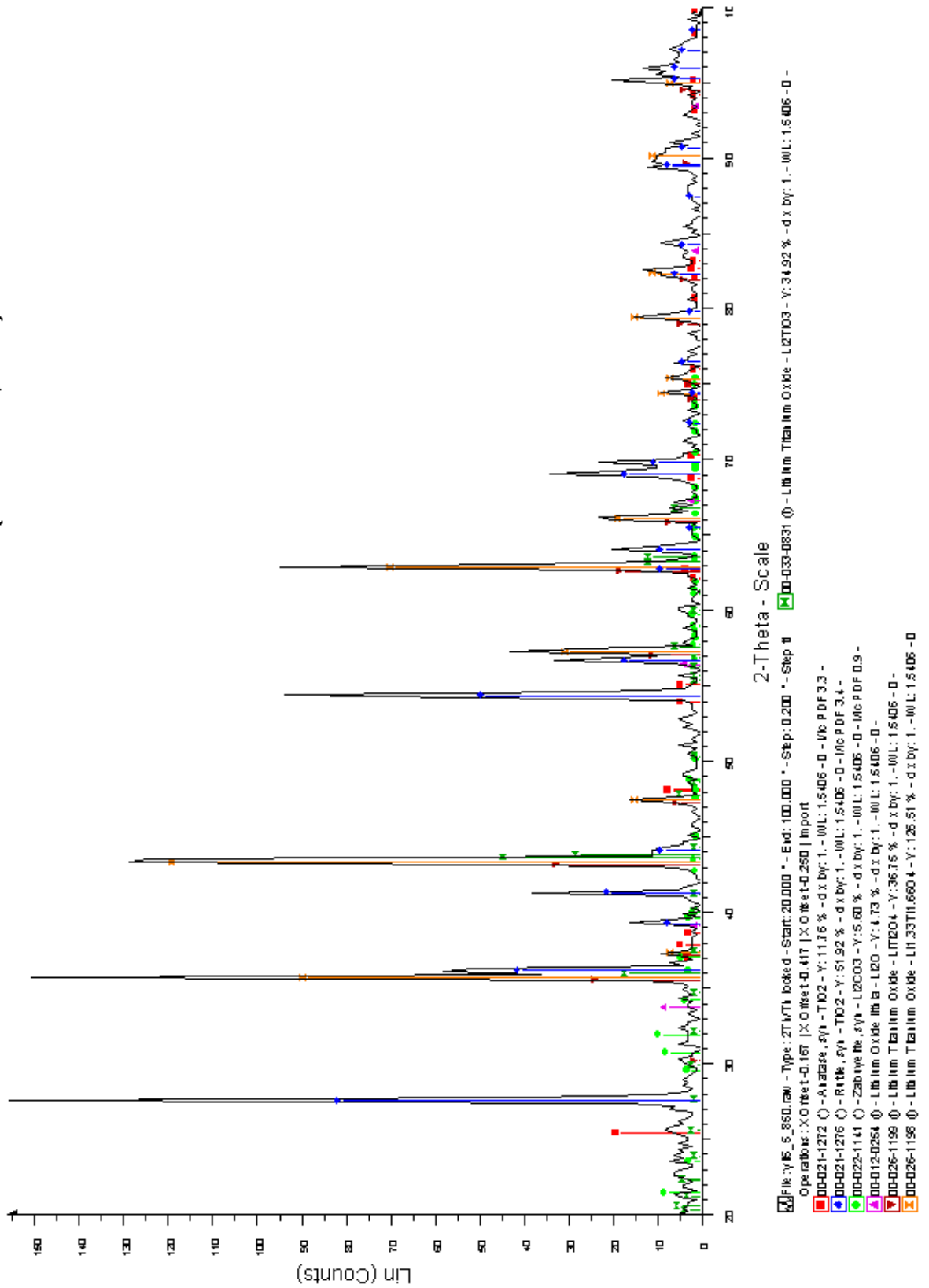
Σχήμα 6.13: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για δισκίο μίγματος 90% TiO₂ – 10% LiCO₃ μετά από θέρμανση στους 700°C.

90% TiO₂ - 10% Li₂CO₃ (950oC, 3h)



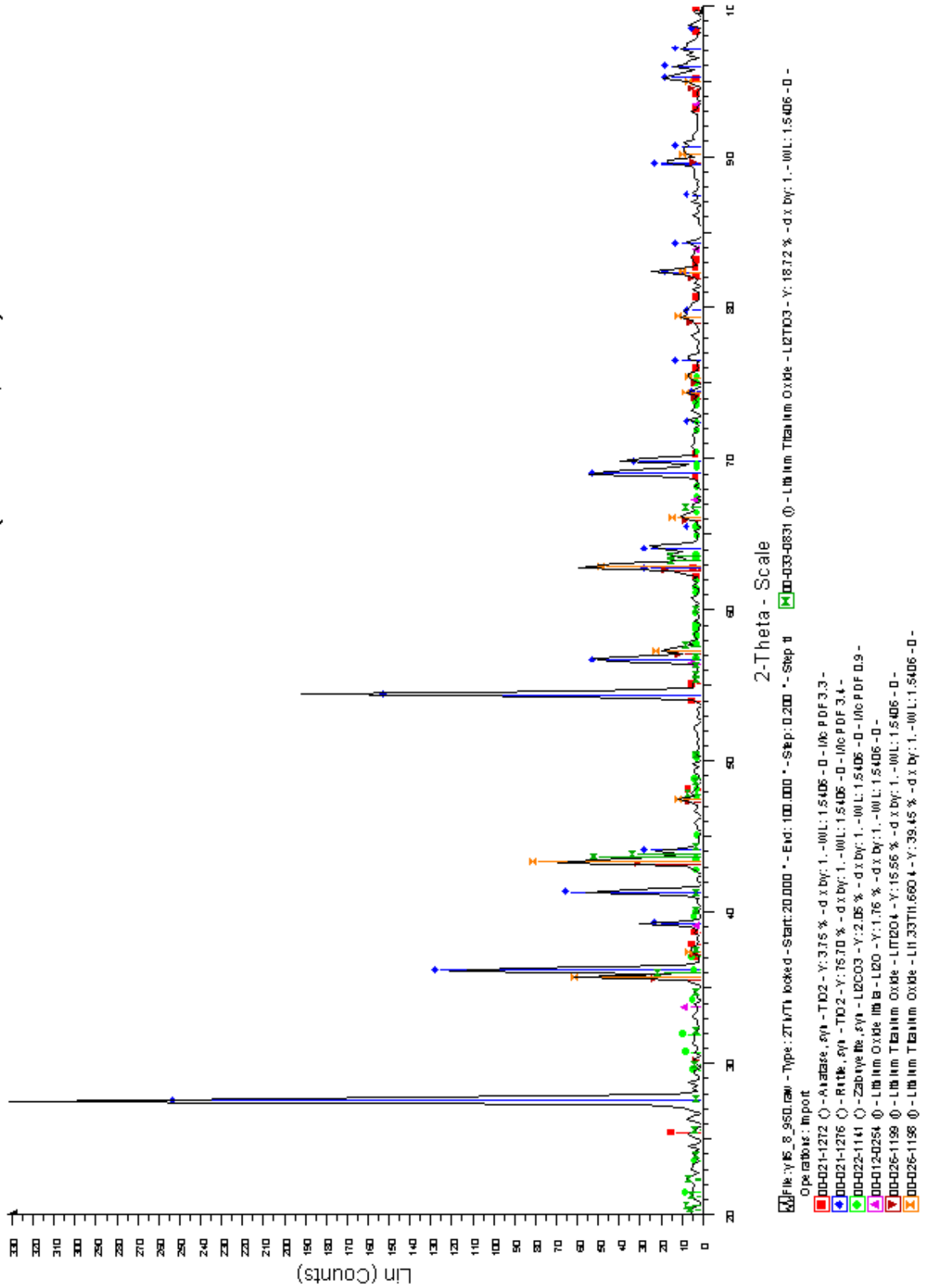
Σχήμα 6.14: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για δισκίο μίγματος 90% TiO₂ – 10% LiCO₃ μετά από θέρμανση στους 950°C.

95% TiO₂ - 5% Li₂CO₃ (850oC, 3h)



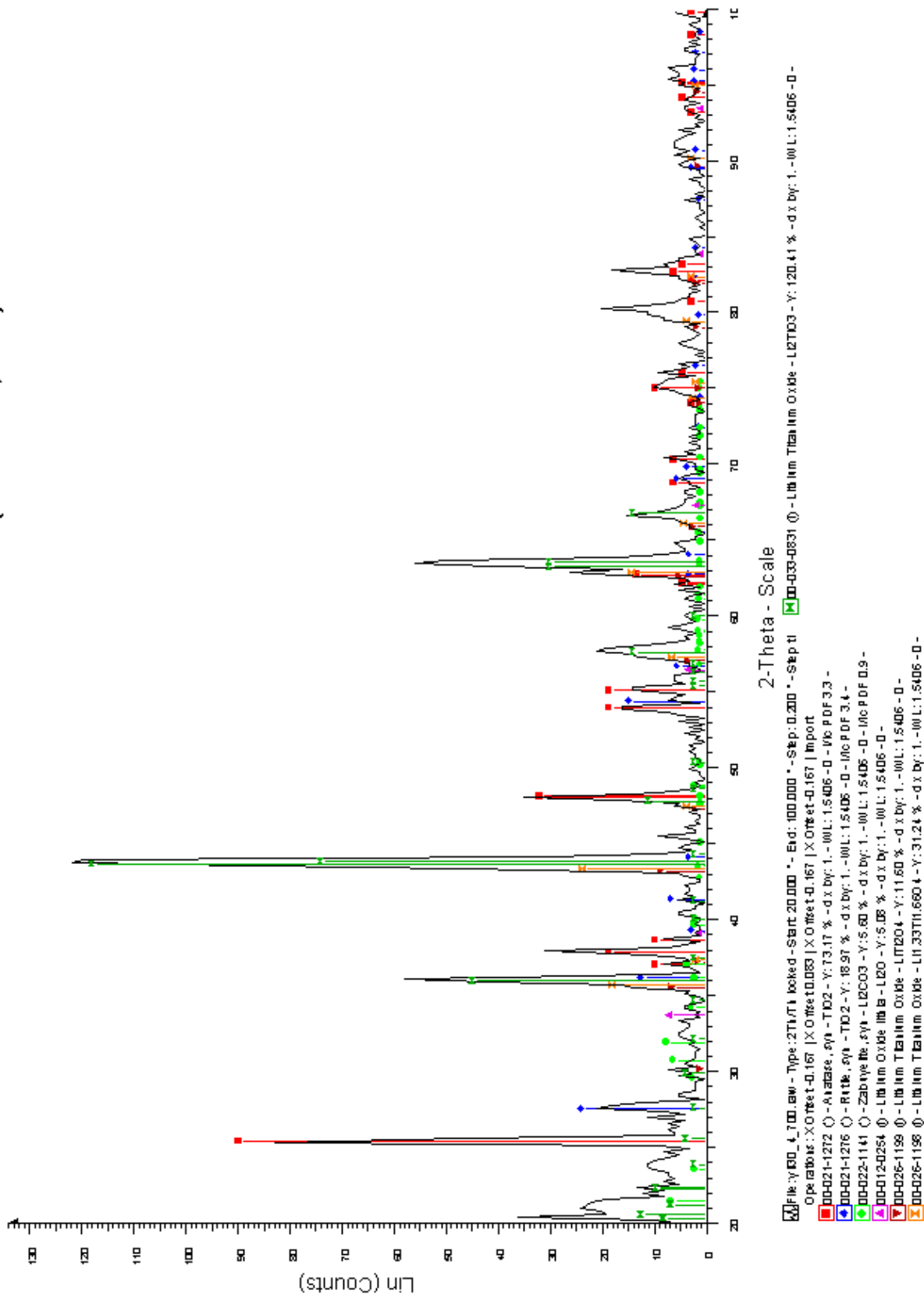
Σχήμα 6.15: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για δισκίο μίγματος 95% TiO₂ – 5% LiCO₃ μετά από θέρμανση στους 850°C.

95% TiO₂ - 5% Li₂CO₃ (950oC, 3h)



Σχήμα 6.16: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για δισκίο μίγματος 95% TiO₂ – 5% LiCO₃ μετά από θέρμανση στους 950°C.

70% TiO₂ - 30% Li₂CO₃ (700oC, 3h)



Σχήμα 6.17: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για δισκίο μίγματος 70% TiO₂ – 30% LiCO₃ μετά από θέρμανση στους 700°C.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Στο σημείο αυτό θα γίνει λεπτομερέστερη ανάλυση των διηλεκτρικών μεγεθών, καθώς επίσης και η εξαγωγή εξισώσεων στο πεδίο της συχνότητας με μετασχηματισμό Laplace από τις αντίστοιχες στο πεδίο του χρόνου, με έμφαση στη μιγαδική φύση της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας.

A.1. Διηλεκτρική απόκριση – Φασματοσκοπία στο πεδίο του χρόνου

Η ηλεκτρική μετατόπιση D , σε περιοχή μεταξύ ηλεκτροδίου με μόνωση κενού είναι παράλληλη της έντασης του Η.Π. (E), σύμφωνα με τη σχέση: $D = \epsilon_0 \cdot E$. Για Η.Π. παραγόμενο από χρονομεταβλητή τάση ισχύει: $D(t) = \epsilon_0 \cdot E(t)$.

Το D αντιπροσωπεύει τα θετικά και αρνητικά ηλεκτρικά φορτία ανά μονάδα επιφανείας, που επάγονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Αυτά τα φορτία συμβάλλουν στη δημιουργία όλων των δυναμικών γραμμών του Η.Π. Τα D και E παράγονται συνήθως από μια πηγή τάσης που συνδέεται με τα υπό εξέταση ηλεκτρόδια. Για την περίπτωση ενός ηλεκτροστατικού πεδίου δεν έχουμε καμία χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο μεγεθών D και E . Για χρονομεταβλητά όμως πεδία το $E(t)$ ακολουθεί το ρεύμα μετατόπισης που προέρχεται από την πηγή τάσης ώστε να διατηρείται η πυκνότητα φορτίων στα ηλεκτρόδια. Το ρεύμα ισούται με dQ/dt , όπου Q το συνολικό φορτίο για κάθε ηλεκτρόδιο. Όταν το κενό αντικαθίσταται από ισοτροπικό διηλεκτρικό υλικό, η ηλεκτρική μετατόπιση D αυξάνεται κατά το ποσό της μακροσκοπικής πόλωσης και γίνεται:

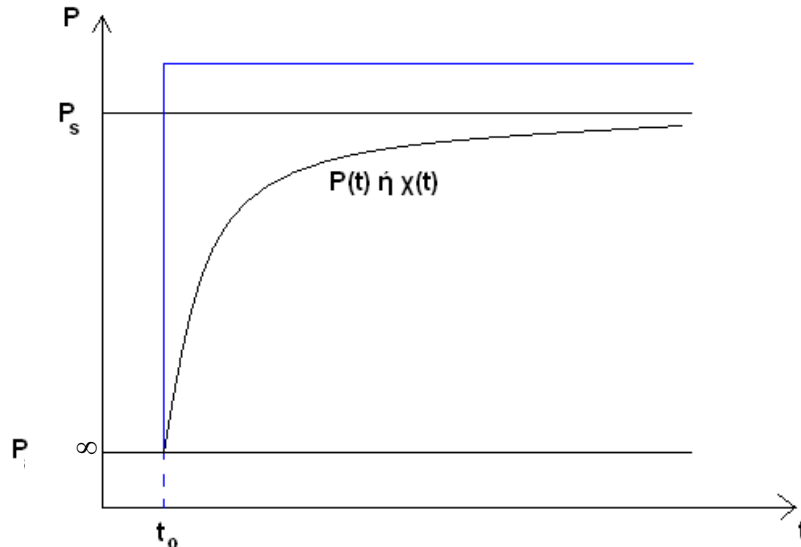
$$D(t) = \epsilon_0 \cdot E(t) + P(t) = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi) \cdot E(t)$$

Τα διανύσματα P , D είναι παράλληλα με το E για τα ισοτροπικά υλικά. Η παραπάνω εξίσωση διαχωρίζει τα δύο είδη μετατόπισης. Η χρονική εξάρτηση του $P(t)$ δεν είναι η ίδια με του $E(t)$ καθόσον οι διάφορες διαδικασίες πόλωσης έχουν διαφορετικές χρονικές καθυστερήσεις ως προς το E , που προκαλούνται από τη χρονικά εξαρτημένη συμπεριφορά της επιδεκτικότητας $\chi = \chi(t)$.

Για να μελετήσουμε τη χρονική καθυστέρηση, εφαρμόζουμε Η.Π. στο διηλεκτρικό τη χρονική στιγμή t_0 , ενώ για $t > t_0$ η ένταση του Η.Π. είναι σταθερή. Το διηλεκτρικό μπορεί τότε να χαρακτηριστεί από τη χρονικά εξαρτώμενη επιδεκτικότητά του $\chi(t)$ και από την

πόλωση $P(t)$ ως απόκριση στο πεδίο του χρόνου. Για $t < t_0$ η επιδεκτικότητα ή η πόλωση ισούται με το μηδέν. Παρακάτω παρουσιάζεται η εξέλιξη των διαδικασιών πόλωσης στο πεδίο του χρόνου και εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{P(t)}{E_0} = \varepsilon_0 \cdot \chi(t) \cdot \ell(t)$$



Σχήμα Α.1: Πόλωση του διηλεκτρικού στο πεδίο του χρόνου

Το $\chi(t)$ και το $P(t)$ αντιπροσωπεύουν τις βηματικές συναρτήσεις. Ο παράγοντας $\ell(t)$ χρησιμοποιείται για να δείξει τη βηματική συνάρτηση για το Η.Π. E_0 . Στο παραπάνω σχήμα το πρώτο μέρος της συνάρτησης απλοποιείται σε μια ιδανική βηματική συνάρτηση για να ερμηνεύσει τις πολύ γρήγορες διαδικασίες πόλωσης. Έχουμε λοιπόν μια στιγμιαία πόλωση $P(t=t_0)=P_\infty$, που περιλαμβάνει όχι μόνο την ηλεκτρονική, αλλά και άλλες πολύ γρήγορες διαδικασίες πόλωσης. Ο δείκτης ∞ του P_∞ σχετίζεται με το πεδίο της συχνότητας. Αυτό το μέρος, τουλάχιστον για το συνηθισμένο εξοπλισμό μέτρησης, δεν μπορεί να καταγραφεί ούτε στο πεδίο του χρόνου ούτε σε αυτό της συχνότητας. Δεδομένου ότι όλες οι διαδικασίες πόλωσης είναι πεπερασμένες σε ένταση και σταθεροποιούνται μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, η πόλωση αποκτά τελικά μια σταθερή τιμή $P(t \rightarrow \infty) = P_s$. Η βηματική απόκριση των πολώσεων αυτών γράφεται:

$$P(t) = P_\infty + (P_s - P_\infty) \cdot g(t - t_0) \quad \text{όπου } g(t) \text{ αδιάστατη, μονότονη αύξουσα συνάρτηση, έτσι :}$$

$$P(t) = \varepsilon_0 \cdot [\chi_\infty + (\chi_s - \chi_\infty) \cdot g(t - t_0)] \cdot E_0, \quad \text{αν } \varepsilon_r = 1 + \chi \text{ τότε:}$$

$$P(t) = \varepsilon_0 \cdot [(\varepsilon_\infty - 1) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot g(t - t_0)] \cdot E_0$$

Από τη θεωρία κυκλωμάτων, μπορεί να υπολογιστεί η χρονικά εξαρτώμενη πόλωση $P(t)$ για κάθε μορφή χρονικά εξαρτημένης διέγερσης $E(t)$ του δοκιμίου, δεδομένου ότι είναι γνωστές οι ειδικές λύσεις για τη βηματική διέγερση. Αυτό γίνεται με χρήση της συνέλιξης ή του ολοκληρώματος Dahamel και το αποτέλεσμα είναι :

$$P(t) = \varepsilon_o \cdot \chi_\infty \cdot E(t) + \varepsilon_o \cdot \int_{-\infty}^t f(t-z) \cdot E(\tau) \cdot d\tau \quad (*)$$

όπου $f(t)$ η συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης που δίνεται από τον τύπο:

$$f(t) = (\chi_s - \chi_\infty) \cdot \frac{\partial g(t)}{\partial t} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\partial g(t)}{\partial t}$$

Η $f(t)$ είναι μονότονη, φθίνουσα συνάρτηση και αναφέρεται στο υπό εξέταση διηλεκτρικό. Η πόλωση $P(t)$ παράγει το κύριο μέρος του ρεύματος πόλωσης (ή απορρόφησης ή φόρτισης) σε ένα δοκίμιο αν το ΗΠ $E(t)$ εφαρμοστεί ξαφνικά. Μέχρι τώρα, δεν έχει εξετασθεί ακόμα οποιαδήποτε “καθαρή” συνεχής αγωγιμότητα σ_o , που αντιπροσωπεύει τη μετακίνηση ελεύθερων φορτίων στο διηλεκτρικό και που δε περιλαμβάνεται στην πόλωση.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις Maxwell το πεδίο $E(t)$ παράγει μια συνολική πυκνότητα ρεύματος $j(t)$, που μπορεί να γραφεί ως άθροισμα των ρευμάτων πόλωσης κενού και μετατόπισης, άρα:

$$j(t) = \sigma_o \cdot E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_o \cdot E(t) + \varepsilon_o \cdot \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t} \xrightarrow{(*), E(t)=const} \text{, όπου } \varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$$

$$j(t) = \sigma_o \cdot E(t) + \varepsilon_o \cdot [\varepsilon_\infty \cdot \delta(t) + f(t)] \cdot E(t) \quad (1)$$

Το ρεύμα πόλωσης (ή απορρόφησης ή φόρτισης) $i_{pol}(t)$ του δοκιμίου καταγράφεται ως:

$$i_{pol}(t) = C_o \cdot V_C \cdot \left[\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} + \varepsilon_\infty \cdot \delta(t) + f(t) \right] \quad (2)$$

όπου C_o η γεωμετρική χωρητικότητα του δοκιμίου, $\delta(t)$: συνάρτηση δ , που προκύπτει από την ξαφνική εφαρμογή βηματικής τάσης τη χρονική στιγμή $t=t_o$.

Οι εξισώσεις (1) και (2) είναι οι πρώτες, βασικές εξισώσεις για τη μέτρηση της συνάρτησης της διηλεκτρικής απόκρισης $f(t)$ ή για το χαρακτηρισμό των διηλεκτρικών υλικών στο πεδίο του χρόνου. Για να γίνει αυτό, μια συνεχής βηματική τάση V_C , που είναι σταθερή χωρίς κυματισμό, εφαρμόζεται ξαφνικά στο δοκίμιο που πριν έχει αποφορτιστεί.

Σημείωση: Η διάσταση του $f(t) \rightarrow 1/s$ και το μέγεθός του είναι συνδεδεμένο με το C_0 , δηλαδή τη «γεωμετρική χωρητικότητα», που είναι είτε η χωρητικότητα κενού του συστήματος ηλεκτροδίων μεταξύ των οποίων τοποθετείται το διηλεκτρικό, είτε η «χωρητικότητα υψηλής συχνότητας» του διηλεκτρικού στο χρόνο t_0 όπου άρχισε η τρέχουσα μέτρηση.

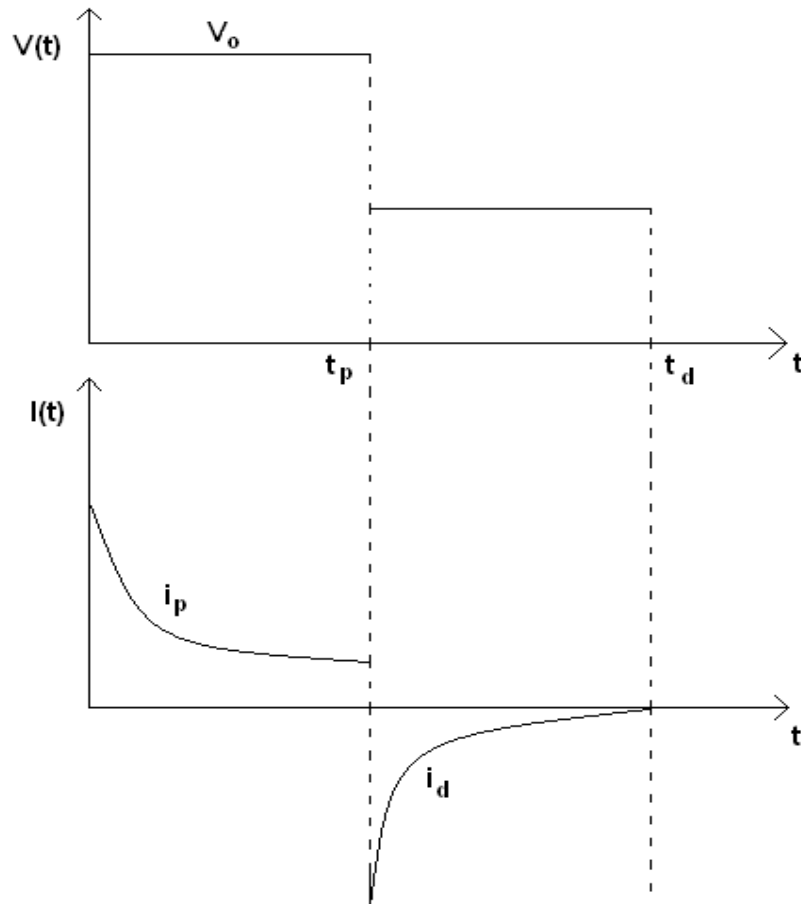
Η μετάβαση από τη σχέση (1) στη (2) είναι εύκολη. Το ρεύμα φόρτισης περιέχει τρεις όρους:

Ο $1^{ος}$ όρος συσχετίζεται με την εγγενή αγωγιμότητα του δοκιμίου και είναι ανεξάρτητος από οποιοδήποτε είδος πόλωσης.

Ο $2^{ος}$ όρος με τη συνάρτηση δ , δε μπορεί να καταγραφεί πρακτικά στο πεδίο του χρόνου, λόγω πολύ γρήγορων διαδικασιών πόλωσης.

Ο $3^{ος}$ όρος αντιπροσωπεύει όλα τα είδη πόλωσης που ενεργοποιούνται κατά την εφαρμογή τάσης.

Το i_{pol} μπορεί να αγνοηθεί αν είναι σταθερή ποσότητα, πράγμα που συμβαίνει όταν οφείλεται στο dc όρο, ή όταν γίνεται πολύ μικρό. Αν το δοκίμιο βραχυκυκλωθεί την $t=t_c$ μπορεί να μετρηθεί το i_{depol} (αποπόλωσης) από το ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα A.2 : Τάση και ρεύμα με πόλωση στο πεδίο του χρόνου

Ξαφνικός μηδενισμός της V_c θεωρείται αρνητική βηματική τάση στο χρόνο $t=t_c$ και αμελώντας το 2^ο όρο στη σχέση (2) (πολύ σύντομοι παλμοί ρεύματος) έχουμε για $t \geq (t_o+T_C)$:

$$i_{depol}(t) = -C_o \cdot V_c \cdot [f(t) - f(t+T_C)] \quad (3)$$

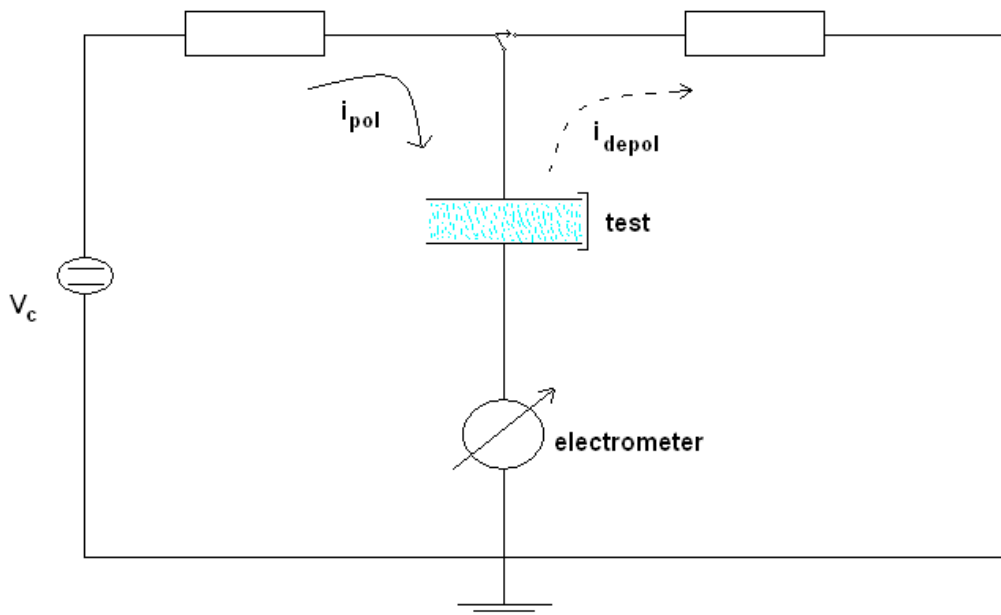
όπου T_C : η διάρκεια εφαρμογής βηματικής τάσης

και i_{depol} : το ρεύμα αντίθετης πολικότητας

Ο 2^{ος} όρος της σχέσης (3) παραλείπεται μόνο αν η περίοδος φόρτισης T_C είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες πόλωσης. Το i_{depol} είναι ανάλογο της $f(t)$ αφού η dc αγωγιμότητα σ_o του διηλεκτρικού δεν λαμβάνεται υπόψη, αλλά μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τη διαφορά ανάμεσα στο i_{pol} και το i_{depol} . Έτσι, η σχέση (3) είναι μια δεύτερη βασική εξίσωση για τη μέτρηση της $f(t)$ του διηλεκτρικού υλικού στο πεδίο του χρόνου.

Ωστόσο, αν η περίοδος φόρτισης T_C είναι ανεπαρκής, δε θα μπορέσουν να μηδενίσουν το 2^ο όρο οπότε υπάρχει φαινόμενο “μνήμης” στο διηλεκτρικό, λόγω των φαινομένων πόλωσης που δεν έχουν ολοκληρωθεί. Στο ανωτέρω σχήμα οι κορυφές του ρεύματος που σχετίζονται με τη $\delta(t)$ στις σχέσεις (2) & (3) δε συμπεριλαμβάνονται για προφανείς λόγους.

Πρακτικά οι μετρήσεις των i_{pol} και i_{depol} γίνονται με μια τεχνική δύο ηλεκτροδίων και τα αποτελέσματα είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των μονωτικών υλικών και της γεωμετρίας του μονωτικού συστήματος.



Σχήμα Α.3 : Κύκλωμα μέτρησης των ρευμάτων i_{pol} και i_{depol} στο πεδίο του χρόνου

Οι δύο αντιστάσεις του παραπάνω κυκλώματος αντιπροσωπεύουν μικρούς αντιστάτες προστασίας, που δεν επηρεάζουν τα καταγραφόμενα ρεύματα. Αν το δοκίμιο περιέχει ένα σύστημα μόνωσης, που μπορεί να υποδιαιρεθεί σε διαφορετικά υποσυστήματα, τα i_{pol} και i_{depol} μπορούν να καθοριστούν από την επιλεγμένη διεύθυνση των ηλεκτροδίων.

A.2 Διηλεκτρική απόκριση – Φασματοσκοπία στο πεδίο της συχνότητας

Η μετάβαση από το πεδίο του χρόνου στο πεδίο της συχνότητας γίνεται αναλυτικά με χρήση των μετασχηματισμών Laplace ή Fourier στην εξίσωση (1). Η ιδανική βηματική απόκριση για τη συνολική πυκνότητα ρεύματος μιας $f(t)$ που παίρνει υπόψη τις στιγμιαίες διαδικασίες πόλωσης είναι:

$$j(t) = \sigma_o \cdot E(t) + \varepsilon_o \cdot \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \varepsilon_o \cdot \frac{\partial \left(\int_0^t f(t-\tau) \cdot E(\tau) dt \right)}{\partial t} \quad (4)$$

όπου $j(t) \rightarrow j(p)$, $E(t) \rightarrow E(p)$, $E(t)' \rightarrow p \cdot E(p)$, $f(t) \rightarrow F(p)$

Λαμβάνοντας υπόψη τη συνέλιξη του τελευταίου όρου της σχέσης (4) με το p ως τελεστή Laplace, παίρνουμε:

$$j(p) = \sigma_o \cdot E(p) + \varepsilon_o \cdot p \cdot E(p) + \varepsilon_o \cdot p \cdot F(p) \cdot E(p) \quad (5)$$

Αφού για τη μιγαδική συχνότητα ισχύει: $p = i \cdot \omega$ τότε η σχέση (5) γίνεται:

$$j(p) = E(\omega) \cdot [\sigma_o + i \cdot \omega \cdot \varepsilon_o \cdot (1 + F(\omega))] \quad (6)$$

Συνεπώς το $F(\omega)$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier της $f(t)$ ή της μιγαδικής επιδεκτικότητας αφού:

$$\chi(\omega) = F(\omega) = \chi(\omega)' - \chi(\omega)'' = \int_0^{\infty} f(t) \cdot \exp(-i \cdot \omega \cdot t) \cdot dt \quad (7)$$

Το φάσμα συχνοτήτων θεωρείται από $0 \leq \omega \leq \infty$. Από τις σχέσεις (6) και (7) παίρνουμε τη συνολική πυκνότητα ρεύματος:

$$j(\omega) = \{ \sigma_o + \varepsilon_o \cdot \omega \cdot \chi''(\omega) + i \cdot \omega \cdot \varepsilon_o \cdot [1 + \chi'(\omega)] \} \cdot E(\omega) \quad (8)$$

Το κύριο μέρος αυτού του ρεύματος προέρχεται από τη μιγαδική ηλεκτρική μετατόπιση $D(\omega)$ που είναι ανάλογη με τη σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα $\varepsilon_r^*(\omega)$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$D(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^*(\omega) \cdot E(\omega) \quad (9)$$

$$\text{όπου: } \varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i \cdot \varepsilon_r''(\omega) = (1 + \chi'(\omega)) - i \cdot \chi''(\omega) \quad (10)$$

Στην πραγματικότητα, αυτές οι μετρήσεις της διηλεκτρικής απόκρισης στο πεδίο της συχνότητας, δύσκολα εκτελούνται αν η κλίμακα των συχνοτήτων γίνει πολύ μεγάλη. Συνήθως στην εφαρμοσμένη μηχανική, η ηλεκτρική ενέργεια μετράται μόνο με ένα ζεύγος τιμών “C-tanδ”, δηλαδή μόνο στη συχνότητα λειτουργίας. Υπάρχουν όμως εξειλιγμένα εργαστηριακά όργανα, που καλύπτουν αρκετά ευρείες περιοχές συχνοτήτων. Από την σχέση (8) προκύπτει ότι τέτοια όργανα δε μπορούν να διακρίνουν τη συμβολή στο ρεύμα της “καθαρής” συνεχούς αγωγιμότητας σ_0 , από αυτή των διηλεκτρικών απωλειών $\chi''(\omega)$. Αυτό σημαίνει ότι η μετρούμενη σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα $\varepsilon_{rm}^*(\omega)$, είναι διαφορετική από τη σχετική μιγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα $\varepsilon_r^*(\omega)$, που προέρχεται από τις σχέσεις (9) & (10). Η $\varepsilon_{rm}^*(\omega)$ καθορίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} j(\omega) &= i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{rm}^*(\omega) \cdot E(\omega) \Rightarrow \\ \sigma_0 + \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon_r'(\omega) + i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r''(\omega) &= i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{rm}^*(\omega) \cdot E(\omega) \Rightarrow \\ \varepsilon_{rm}^*(\omega) &= \varepsilon_r'(\omega) - i \cdot \left[\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \right] \Rightarrow \\ \varepsilon_{rm}^*(\omega) &= \varepsilon_{rm}'(\omega) - i \cdot \varepsilon_{rm}''(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i \cdot \left[\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \right] \Rightarrow \\ \varepsilon_{rm}^*(\omega) &= 1 + \chi'(\omega) - i \cdot \left[\chi''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \right] \quad (11) \end{aligned}$$

Άρα ο συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών $\tan\delta(\omega)$ δίνεται από την σχέση:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon_{rm}''(\omega)}{\varepsilon_{rm}'(\omega)} = \frac{\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cdot \omega}}{\varepsilon_{rm}'(\omega)}$$

Το πραγματικό μέρος της σχέσης (11) αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα ενός δοκιμίου, ενώ το φανταστικό μέρος αντιπροσωπεύει τις απώλειες. Τόσο το πραγματικό όσο και το φανταστικό μέρος εξαρτώνται από τη συχνότητα. Αυτό δεν εμφανίζεται όμως αν μια

μέτρηση “C-tanδ” γίνει σε μια συχνότητα. Αφού η γήρανση των υλικών θα αλλάξει αυτές τις ποσότητες με διαφορετικό τρόπο στις διάφορες περιοχές του φάσματος συχνοτήτων, νέα διαγνωστικά εργαλεία θα ελέγξουν και θα ανιχνεύσουν αυτή την επίδραση.

Η εξίσωση (7) αποκαλύπτει τη δυνατότητα εναλλαγής μεταξύ των πεδίων του χρόνου και της συχνότητας. Κατά συνέπεια το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής επιδεκτικότητας $\chi(\omega)$ μπορούν να μετατραπούν στη συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης $f(t)$ και αντίστροφα. Οι δύο περιοχές εκτείνονται από $0 \rightarrow \infty$, αλλά στην πράξη για κάθε μετατροπή, μόνο τα αποτελέσματα μιας πεπερασμένης μέτρησης είναι διαθέσιμα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Διαδικασία χρήσης του φούρνου της Nabertherm R 60/750/12 με ελεγκτή B170 (MB1)

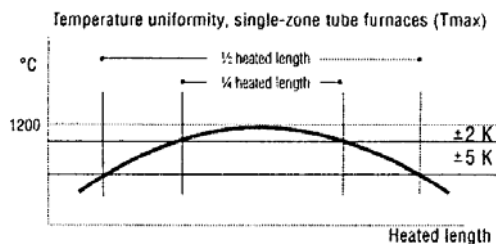
Στο σημείο αυτό θα γίνει περιγραφή του τρόπου χρήσης του φούρνου του εργαστηρίου:

1. Τοποθετούμε τα προς θερμική κατεργασία δοκίμια στο ειδικό κεραμικό σκαφίδι από αλούμινα (σχήμα Β.1). Αυτό αποσκοπεί στο να γίνεται η εισαγωγή και η εξαγωγή τους στο φούρνο με μεγαλύτερη ευκολία και ασφάλεια.



Σχήμα Β.1: Πυρίμαχο σκαφίδι και δισκία προς θερμική κατεργασία

2. Τοποθετούμε το σκαφίδι στην μέση του σωλήνα (πρόκειται για σωληνωτό φούρνο – tube furnace με διάμετρο 6cm και μήκος ζώνης θέρμανσης 75cm) γιατί η θερμοκρασία δεν είναι η ίδια σε όλο το μήκος του κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, αλλά εμφανίζει την παρακάτω κατανομή (σχήμα Β.2):



Σχήμα Β.2: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά μήκος της ζώνης θέρμανσης

3. Κλείνουμε τα άκρα του σωλήνα με τις ειδικές τάπες (σχήμα Β.3).
4. Κλείνουμε το διακόπτη I/O. Πρέπει να προσέξουμε η συσκευή να είναι συνδεδεμένη σε παροχή ρεύματος με ασφάλεια των 16Α και να διασφαλίζεται η αντίστοιχη διατομή των καλωδίων δεδομένου ότι για τη λειτουργία της διάταξης απαιτείται υψηλό ρεύμα.



Σχήμα Β.3: Πλάγια όψη του φούρνου

5. Ο έλεγχος της λειτουργίας της συσκευής γίνεται μέσω του ελεγκτή (σχήμα Β.4).



Σχήμα Β.4: Ο ελεγκτής Β170 του φούρνου

Εισαγωγή νέου προγράμματος:

- a) Πατάμε το πλήκτρο “T1” του ελεγκτή. Από το πληκτρολόγιο της συσκευής εισάγουμε την επιθυμητή θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου ($^{\circ}\text{C}$) και πατάμε “enter”.
- b) Πατάμε το “time start”. Από το πληκτρολόγιο της συσκευής εισάγουμε την χρονική καθυστέρηση με την οποία θέλουμε να ξεκινήσει τη λειτουργία της η συσκευή στην μορφή Ωρες :Λεπτά (ΩΩ:ΛΛ – δύο ψηφία στο κάθε πεδίο) και πατάμε “enter”.
- c) Πατάμε το “time1”. Από το πληκτρολόγιο της συσκευής εισάγουμε το χρόνο ανόδου της θερμοκρασίας στο μέσο του σωλήνα θέρμανσης από την τρέχουσα τιμή στην επιθυμητή στην μορφή ΩΩ:ΛΛ και πατάμε “enter”. Επειδή η άνοδος της θερμοκρασίας γίνεται γραμμικά καθορίζοντας τον χρόνο ανόδου καθορίζεται και ο ρυθμός ανόδου.

- d) Πατάμε το “time2”. Από το πληκτρολόγιο της συσκευής εισάγουμε το χρόνο παραμονής στην επιθυμητή θερμοκρασία στην μορφή ΩΩ:ΛΛ και πατάμε “enter”. Κατά το στάδιο αυτό η θερμοκρασία στο εσωτερικό του σωλήνα παραμένει σταθερή.
- e) Πατάμε “start”, οπότε αρχίζει η πραγματοποίηση του θερμοκρασιακού κύκλου.

Μετά την ολοκλήρωση του προγράμματος, η πτώση της θερμοκρασίας γίνεται με φυσική απαγωγή που προσεγγίζει τον εκθετικό τρόπο. Κατά το στάδιο αυτό μπορούμε να ανοίξουμε ή να κλείσουμε το διακόπτη I/O. Όσο η συσκευή είναι σε λειτουργία στην οθόνη εμφανίζεται η τρέχουσα θερμοκρασία στη μέση του σωλήνα.

Όταν εισάγεται η τιμή κάποιας παραμέτρου, η αντίστοιχη ενδεικτική λυχνία στο διάγραμμα που έχει ο ελεγκτής αναβοσβήνει. Ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκεται η διαδικασία, η αντίστοιχη ενδεικτική λυχνία παραμένει αναμμένη.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ενός θερμοκρασιακού κύκλου, πατώντας το κουμπί που αντιστοιχεί σε κάποια παράμετρο μπορεί να δει ο χρήστης τη τιμή της παραμέτρου εκείνη τη στιγμή χωρίς να διακοπεί το πρόγραμμα της θέρμανσης.

Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας πρέπει να είναι μικρότερος ή ίσος μίας μέγιστης οριακής τιμής που προκύπτει από τις προδιαγραφές της συσκευής. Αν είναι μεγαλύτερος, τότε η συσκευή λειτουργεί με την τιμή του ορίου. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί είναι 1200°C.

Τερματισμός της διαδικασίας.

Αν ο χρήστης επιθυμεί να διακόψει τη διαδικασία θέρμανσης πριν αυτή ολοκληρωθεί πλήρως τότε πατάει το “stop” στο πληκτρολόγιο του ελεγκτή. Από τη στιγμή αυτή ο φούρνος ξεκινάει να ψύχεται με φυσικό τρόπο

Επαναπροσδιορισμός παραμέτρου

Αν ο χρήστης επιθυμεί, ενώ έχει ήδη ξεκινήσει η διαδικασία, να επαναπροσδιορίσει την τιμή κάποιας μεταβλητής τότε μπορεί να ακολουθήσει ανάλογα με τη περίπτωση μία από τις παρακάτω διαδικασίες:

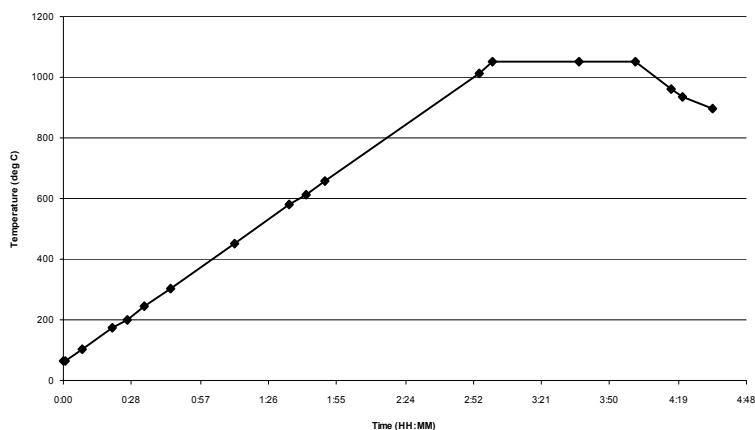
- a) Να πατήσει το πλήκτρο που αντιστοιχεί στην παράμετρο που επιθυμεί να διορθώσει (βλέπε «Εισαγωγή νέου προγράμματος»), να δώσει τη νέα τιμή και να πατήσει “enter”. Αυτό μπορεί να γίνει αν η αντίστοιχη φάση δεν έχει ολοκληρωθεί.
- b) Αν η φάση έχει ολοκληρωθεί, τότε πρέπει να τερματίσει τη διαδικασία, πατώντας το “stop”, και να εισάγει το νέο πρόγραμμα (βλέπε «Εισαγωγή νέου προγράμματος»).

Παράδειγμα εισαγωγής προγράμματος και καμπύλη θερμοκρασίας στη μέση του σωλήνα

Επιθυμούμε να θερμάνουμε δοκίμια στους 1050°C για δύο (2) ώρες και με χρόνο ανόδου τρεις (3) ώρες από τη θερμοκρασία δωματίου (25°C) που βρίσκεται ο φούρνος στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η διαδικασία θέλουμε να ξεκινήσει σε ένα (1) λεπτό από το πάτημα του “start”.

1. Πατάμε το T1 και πληκτρολογούμε 1050. Πατάμε “enter”.
2. Πατάμε το “time start” και πληκτρολογούμε 00:01. Πατάμε “enter”.
3. Πατάμε το “time1” και πληκτρολογούμε 03:00. Πατάμε “enter”.
4. Πατάμε το “time2” και πληκτρολογούμε 02:00. Πατάμε “enter”.
5. Πατάμε “start”.

Έπειτα από πέντε (5) ώρες και ένα (1) λεπτό η διαδικασία θέρμανσης θα ολοκληρωθεί. Η καμπύλη της θερμοκρασίας έχει τη παρακάτω μορφή (σχήμα Β.5):



Σχήμα Β.5: Η αύξηση της θερμοκρασίας στο φούρνο είναι γραμμική. Η ψύξη γίνεται με φυσική απαγωγή

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κ.Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, «Εισαγωγή στα υλικά», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004
2. Κ.Θ. Δέρβος, «Εισαγωγή στα ημιαγωγά υλικά και βασικές διατάξεις», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2000
3. William F. Smith, “Principles of Material Science and Engineering” 3rd Edition, McGraw-Hill Inc., 1996
4. Milton Ohring, “Engineering Material Science”, Academic Press
5. Ronald R. Askeland, “The Science and Engineering of Materials” 3rd Edition, Chapman and Hall, 1996
6. Χρ.Π. Φτίκος, «Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2005
7. Π. Βασιλείου, Αν. Ανδρεόπουλος, «ΥΛΙΚΑ ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004
8. John Emsley, “Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements”, Oxford University Press, UK, 2003.
9. D.N. Trifonov “The price of truth: the story of rare-earth elements”, (translated from Russian), MIR Publishers, Moscow, USSR, 1984.
10. C.T. Dervos, Ef. Thirios, J. Novacovich, P.Vassiliou and P. Skafidas, “Permittivity properties of thermally treated TiO₂”, Material Letters, Vol.58, pp.1502-1507, 2004.
11. C.T. Dervos, J.A. Mergos, A.A. Iosifides, “Characterization of insulating particles by dielectric spectroscopy: Case study for CaCO₃ powders”, Materials Letters, 59, 22, pp. 2842-2849, 2005
12. “Going organic”, *OLE magazine*, 11/2000
13. “National Distribution of NASA Biological and Physical Research”, NASA, Office of Biological and Physical Research, 2003
14. “Nanotechnology and The Future of Business and Health: A look into the commercial usage of nanotechnology and the surrounding social/ethical implications”, Anthony D. Panzera, 2004
15. Hyeok Choi and Dionysios D. Dionysiou, “Environmental Applications of Photocatalytic TiO₂ Films and Membranes”, October 2005
16. C.K. Maiti, S.K. Samanta, G.K. Dalapati, S.K. Nandi and S. Chatterjee, “Electrical characterization of TiO₂ gate oxides on strained-Si”, Microelectronic Engineering, 72, pp.253–256, 2004
17. Roy Pailya, Amitava DasGuptaa, Nandita DasGuptaa, Tapas Gangulib and Lalit M. Kukrejab, “MTOS (Metal–TiO₂–SiO₂–Si) capacitor characteristics: Effect of oxygen pressure and laser fluence during pulsed laser deposition of TiO₂ on MTOS (Metal–TiO₂–SiO₂–Si) capacitor characteristics”, India, 2004
18. Zhe-Xue Lu, Lei Zhou, Zhi-Ling Zhang, Wan-Liang Shi, Zhi-Xiong Xie, Hai-Yan Xie, Dai-Wen Pang, and Ping Shen, “Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO₂ Thin Films”, People's Republic of China, 2003
19. “Titanium dioxide (TiO₂)-based gate insulators”, S. A. Campbell, H.-S. Kim, D. C. Gilmer, B. He, T. Ma and W. L. Gladfelter, IBM, 1999
20. Gopal K. Mor, Maria A. Carvalho, Ooman K. Varghese, Michael V. Pishko, and Craig A. Grimes, “A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination”, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 2, pp 628-634, Feb 2004

21. «Χαρακτηρισμός Διηλεκτρικών Ιδιοτήτων Υλικών: Επίδραση Περιβάλλοντος σε Ασβεστιτική Κονία», Διπλωματική εργασία του Δημήτριου Στεργιαλή, Ε.Μ.Π, Αθήνα, Οκτώβριος 2005
22. «Μελέτη Διηλεκτρικών Ιδιοτήτων Κεραμικών Υλικών. Εφαρμογή: Διοξείδιο του Τιτανίου», Διπλωματική εργασία του Κωνσταντίνου Παπαδόπουλου, Ε.Μ.Π, Αθήνα, Μάρτιος 2006.
23. “Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests”, Διπλωματική εργασία της Janne Halme, Helsinki University of Technology, Ελσίνκι, Φεβρουάριος 2002
24. www.Azom.com (Source: CERAM Research Ltd)
25. Εγκυκλοπαίδεια «ΠΑΠΥΡΟΣ ΛΑΡΟΥΣ ΜΠΡΙΤΑΝΝΙΚΑ»