



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Υλικά και Διατάξεις για Υδρόφωνα και Ακουστικές Μετρήσεις

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Νεφέλη Μότση

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ

Αθήνα, Ιούλιος 2025



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΓΙΑ ΥΔΡΟΦΩΝΑ ΚΑΙ ΑΚΟΥΣΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Νεφέλη Μότση

Συμβουλευτική επιτροπή: Ευάγγελος Χριστοφόρου
Αφροδίτη Κτενά
Κωνσταντίνα Κόλλια

.....
Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Αφροδίτη Κτενά
Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

.....
Κωνσταντίνα Κόλλια
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Δημήτριος Μανωλάκος
Ομότιμος Καθηγητής
Ε.Μ.Π.

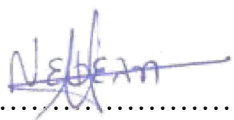
.....
Απόστολος Κυρίτσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Εμμανουήλ Χουρδάκης
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την 7^η Ιουλίου 2025.

.....
Γεώργιος Παναγόπουλος
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος, 2025



.....

Νεφέλη Μότση

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

Copyright © Νεφέλη Μότση, 2025

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Περίληψη

Οι ακουστικοί αισθητήρες είναι οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ηχητικών κυμάτων που διαδίδονται είτε στον αέρα (μικρόφωνα), είτε στο νερό (υδρόφωνα) μετατρέποντας τα ηχητικά κύματα σε ηλεκτρικά σήματα και παρέχοντας τη δυνατότητα περαιτέρω επεξεργασίας και ανάλυσης. Οι ακουστικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών, ιατρικών και στρατιωτικών εφαρμογών, όπως είναι η ιατρική, η μελέτη θαλασσίων οργανισμών και οικοσυστημάτων, η ανίχνευση υποβρύχιων στόχων και η επικοινωνία.

Στο πλαίσιο της εκπόνησης της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής, αρχικά αναπτύχθηκαν υδρόφωνα χρησιμοποιώντας, ως αισθητήρια στοιχεία, εμπορικούς πιεζοηλεκτρικούς δίσκους αποτελούμενους από $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) διαφορετικών τεχνικών χαρακτηριστικών και διαστάσεων και μελετήθηκε η ακουστική τους απόκριση.

Εν συνεχεία, έλαβε χώρα ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη ενός ηλεκτρονικού κυκλώματος για τη βελτίωση της ακουστικής απόκρισης του υδροφώνου και τη δυνατότητα περαιτέρω ανάλυσης και επεξεργασίας σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Προκειμένου να διακριβωθεί το υδρόφωνο, έλαβε χώρα η τεχνική σύγκρισης υδροφώνων κατά την οποία συγκρίθηκε η ακουστική του απόκριση με την αντίστοιχη ενός εμπορικού.

Τέλος, αναπτύχθηκαν αισθητήρια πιεζοηλεκτρικά υλικά τιτανικού βαρίου (BaTiO_3) και $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) με τις τεχνικές sol-gel και αντίδρασης στερεάς φάσης, με απώτερο σκοπό την αντικατάσταση του PZT και τη χρήση τους ως ακουστικά αισθητήρια όργανα που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε ακουστικές μετρήσεις και υδρόφωνα.

Λέξεις κλειδιά: Υδρόφωνα, Πιεζοηλεκτρικά υλικά, Διακρίβωση υδροφώνων, PZT, BaTiO_3 , $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Abstract

Acoustic sensors are devices designed to detect sound waves. Sensors that detect sound waves in the air are microphones, and sensors that detect sound waves underwater are hydrophones. Acoustic sensors transform sound waves into electrical signals thus making further analysis possible. Acoustic sensors have a wide range of applications in industry, medicine, and military defense. For example, in the detection of underwater targets, in the study of underwater organisms and ecosystems, and in communications.

As part of the preparation of this PhD Thesis, hydrophones were initially developed using commercial piezoelectric discs consisting of $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) of different technical characteristics and dimensions, as sensing elements, and their acoustic response was studied.

Following this, an electrical circuit was designed to improve the acoustic performance of the hydrophone and to allow for further processing and analysis on a computer. The hydrophone was calibrated using the method of substitution and its performance was compared to that of commercially manufactured hydrophone in terms of its acoustic response.

Last but not least, the sol-gel and solid-state reaction techniques were used to develop barium titanate (BaTiO_3) and $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) piezoelectric sensing materials, with the ultimate objective of replacing PZT. These sensor materials can then be used as acoustic sensor elements in sound measurements and hydrophone development.

Keywords: Hydrophones, Piezoelectric elements, Hydrophone calibration, PZT, BaTiO_3 , $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Ευχαριστίες

Η συγγραφή της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής είναι το αποτέλεσμα της συλλογικότητας, της αλληλεγγύης και της συνεισφοράς πολλών ανθρώπων, οι οποίοι με ποικίλους τρόπους, με στήριξαν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της και θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου και τη βαθιά ευγνωμοσύνη που νοιώθω για όλους!

Πρωτίστως, επιθυμώ να εκφράσω την εγκάρδια ευγνωμοσύνη που νοιώθω για τον κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, επιβλέποντα της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής, Καθηγητή του Τομέα Επικοινωνιών, Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής και Διευθυντή του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π., για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε, η ενεργής και αδιάλειπτη παρουσία του σε οποιοδήποτε ζήτημα που τύχαινε να αναδυθεί, η κατανόηση και η διαλλακτικότητα που τον χαρακτηρίζει, η συνεχής αφοσίωσή του και ο χρόνος που διέθετε για να παρέχει πολύτιμες συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια της συγκεκριμένης έρευνας, συνέβαλαν καθοριστικά στην επιτυχή διεξαγωγή της Διατριβής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Αφροδίτη Κτενά, Καθηγήτρια Ηλεκτρικών Εγκαταστάσεων του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ). Η βαθιά επιστημονική της γνώση και η αναλυτική της σκέψη αποτέλεσαν το θεμέλιο λίθο για αυτήν τη Διατριβή και έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην επιστημονική μου κατάρτιση. Η διορατικότητα, η υποστήριξη, η καθοδήγησή της και οι εποικοδομητικές παρατηρήσεις της συνέβαλαν καθοριστικά στην κατανόηση των επιστημονικών φαινομένων και την εξέλιξη των ερευνητικών μου ικανοτήτων. Η μεθοδολογία της στην επίλυση προβλημάτων και η μεταδοτική της ικανότητα με εισήγαγαν στον επιστημονικό τρόπο σκέψης, κάτι που θα με συνοδεύει καθ' όλη τη διάρκεια της επαγγελματικής μου πορείας.

Επιπροσθέτως, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην κα. Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., με την οποία είχαμε συνεργαστεί ξανά στο παρελθόν, καθώς επέβλεψε τη μεταπτυχιακή μου εργασία, για την ενθάρρυνση της να ξεκινήσω τη διδακτορική μου έρευνα. Η κατανόησή της και η προθυμία της να συνεισφέρει με όποιον τρόπο μπορούσε συμβάλλοντας στην επίλυση των προβλημάτων που προέκυπταν κατά τη διεξαγωγή της διδακτορικής έρευνας, αποδείχθηκαν καθοριστικές για την ολοκλήρωσή της.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα μέλη της πενταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Εμμανουήλ Χουρδάκη, Επίκουρο Καθηγητή του Τομέα Ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών Ηλεκτροοπτικής και Ηλεκτρονικών Υλικών, τον κ. Γεώργιο Παναγόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή του Τομέα Επικοινωνιών, Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π., τον κ. Δημήτριο Μανωλάκο, Ομότιμο Καθηγητή του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και τον κ. Απόστολο Κυρίτση Καθηγητή του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π., τόσο για την παραχώρηση χρήσης των μηχανημάτων που ήταν απαραίτητα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όσο για τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσης Διατριβής. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αντώνιο Πέππα, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., τον κ. Πέτρο Τσακίριδη, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., όπως επίσης και τους Διδάκτορες του Ε.Μ.Π. κ. Νικόλαο Παναγιώτου και κ. Παναγιώτη Κλώνο για τη βοήθεια και τη στήριξή τους στη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων της παρούσης Διατριβής. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στον αείμνηστο Καθηγητή του Τομέα Βιομηχανικών Διατάξεων και Συστημάτων Αποφάσεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π., Παναγιώτη Τσαραμπάρη, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου να ερευνήσω ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στον Σπύρο Αγγελόπουλο, τον Περικλή Κυριακό, τον Αντώνη Λαζανά, την Εμμανουέλα Μαγγιώρου, τον Λευτέρη Μπακόγλου, τον Παναγιώτη Πρίφτη, την Γεωργία Στάμου και την Αθανασία Χούσου, με τους οποίους είχα την τιμή να συνεργάζομαι καθημερινά και να μοιραστώ μία πληθώρα εμπειριών γεμάτες από αλληλοσεβασμό, συμπαράσταση, συζητήσεις, κατανόηση, αλληλεγγύη, χιούμορ, αγάπη, χαρά και συναδελφικότητα, οι οποίες υπήρξαν πηγή έμπνευσης και ενθάρρυνσης για την ολοκλήρωση της παρούσης Διατριβής και συνέβαλαν στην εξέλιξη της σχέσης μας από επαγγελματική σε προσωπική, καθώς έδιναν το παρών σε κάθε επιστημονικό, ή προσωπικό ζήτημα που προέκυπτε, μετατρέποντας τις επιστημονικές υποχρεώσεις σε μία απέραντη πηγή ευχαρίστησης και διασκέδασης. Ευχαριστώ επίσης και του υπόλοιπους συναδέλφους του Εργαστηρίου, οι οποίοι συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια και να δηλώσω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Βασιλική και Γιάννη, την αδερφή μου Μυρτώ και τον σύντροφό της Matt, καθώς και όλους τους φίλους μου, για την ψυχολογική ενθάρρυνση και στήριξή τους με κάθε δυνατό μέσο, όχι μόνο τα τελευταία χρόνια που αφορούν στην ολοκλήρωση της παρούσης Διατριβής, αλλά και για όλα τα προηγούμενα, καθώς ήταν όλοι τους στυλοβάτες και στέκονταν πάντα δίπλα μου, εμπνυχώνοντάς με να ακολουθήσω κάθε μου όνειρο, να το κάνω πραγματικότητα και συνεχίζουν να κάνουν τη ζωή μου όσο πιο όμορφη γίνεται.

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αρχικός σκοπός της ήταν η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου συστήματος υδροφώνου υψηλής ακουστικής απόκρισης και ευαισθησίας, με χρήση εμπορικών πιεζοηλεκτρικών αισθητηρίων οργάνων αποτελούμενων από $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) και η διακρίβωσή του με την τεχνική σύγκρισης.

Εν συνεχεία, έλαβε χώρα η προσπάθεια αντικατάστασης του PZT με άλλα υλικά, που είναι απαλλαγμένα από μόλυβδο, εξαιτίας της τοξικότητάς του τόσο στο περιβάλλον όσο και τον άνθρωπο, και έχουν παρόμοιες ιδιότητες και συμπεριφορά,. Γι' αυτό το λόγο, αναπτύχθηκαν πιεζοηλεκτρικά υλικά τιτανικού βαρίου (BaTiO_3) μέσω των τεχνικών sol-gel και αντίδρασης στερεάς φάσης, έτσι ώστε να διαπιστωθεί με ποια μέθοδο μπορούν να αναπτυχθούν τα υλικά με την καλύτερη κρυσταλλική δομή και μορφολογία, και κατ'επέκτασιν με τις καλύτερες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες.

Τέλος, προκειμένου να βελτιωθούν οι δομικές ιδιότητες και κατ'επέκτασιν τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος, έγινε προσπάθεια υποκατάστασης του βαρίου με το στρόντιο, αναπτύσσοντας το σύστημα $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, καθώς και τα δύο παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, αφού ανήκουν στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, με απώτερο σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων και της ακουστικής απόκρισης του τελικού αισθητήριου οργάνου.

Στο Κεφάλαιο 1 πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά στις εφαρμογές και τις βασικές κατηγορίες υδροφώνων ανάλογα με το είδος τους, την κατευθυντικότητα και το εύρος συχνοτήτων στο οποίο λειτουργούν, τα είδη των αισθητήριων στοιχείων και μορφομετατροπών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ακουστικές διατάξεις και υδρόφωνα και τις τεχνικές διακρίβωσης υδροφώνων. Επίσης, περιγράφονται οι μέθοδοι ανάπτυξης στερεών πιεζοηλεκτρικών κεραμικών υλικών που κρίνονται κατάλληλα για χρήση σε ακουστικές εφαρμογές και διατάξεις.

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου συστήματος υδροφώνου χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμα πιεζοηλεκτρικά υλικά αποτελούμενα από $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT). Σε πρώτο στάδιο κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υδρόφωνα χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικούς δίσκους PZT ως αισθητήρια όργανα, με διαφορετικά τεχνικά χαρακτηριστικά και μελετήθηκε η ακουστική τους απόκριση σε κατάλληλη διάταξη που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π., για να βρεθεί αυτός που παρουσιάζει την καλύτερη ακουστική απόκριση και τη μεγαλύτερη ευαισθησία. Στη συνέχεια, περιγράφεται το ηλεκτρονικό κύκλωμα που σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε για τη βελτίωση της ακουστικής απόκρισης του υδροφώνου και τη δυνατότητα περαιτέρω ανάλυσης και επεξεργασίας σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τέλος, έλαβε χώρα η τεχνική διακρίβωση, με τη μέθοδο της αντικατάστασης, του τελικού ολοκληρωμένου υδροφώνου υψηλής ακουστικής απόκρισης και ευαισθησίας που λειτουργεί στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η σύγκριση των μεθόδων sol-gel και αντίδρασης στερεάς φάσης που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των πιεζοηλεκτρικών υλικών, τόσο του τιτανικού βαρίου, όσο και του συστήματος $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.8$. Επίσης παρατίθενται και αναλύονται τα αποτελέσματα των τεχνικών θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis – TGA), διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Differential Thermal Analysis – DTA), διαφορικής θερμιδομετρικής ανάλυσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC), περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction – XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Scanning Electron Microscopy – SEM) και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Dielectric Resonator Spectroscopy – DRS), στις οποίες επεβλήθησαν τα δείγματα.

Στα Κεφάλαια 4 και 5 αναφέρονται τα συμπεράσματα που διεξήχθησαν από τα πειράματα της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής, καθώς επίσης παρατίθενται προτάσεις για μελλοντική έρευνα με απώτερο σκοπό τη βελτίωση των τελικών ιδιοτήτων των κεραμικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε ακουστικές διατάξεις και υδρόφωνα.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ-----	1
ABSTRACT-----	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ-----	5
ΠΡΟΛΟΓΟΣ -----	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ-----	17
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ-----	29
1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ-----	31
1.1 Εισαγωγή στα υδρόφωνα -----	31
1.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΔΡΟΦΩΝΩΝ-----	35
1.2.1 Υδρόφωνα Οπτικών Ινών (<i>Fiber Optic Hydrophones</i>)-----	35
1.2.2 Υδρόφωνα MEMS (<i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i>)-----	36
1.2.3 Υδρόφωνα τύπου βελόνας (<i>needle-type hydrophones</i>)-----	39
1.2.4 Υδρόφωνα μεμβράνης (<i>membrane hydrophones</i>)-----	40
1.2.5 Υδρόφωνα κάψουλας -----	41
1.2.6 Χωρητικά υδρόφωνα -----	42
1.3 Ταξινόμηση υδροφώνων σύμφωνα με το εύρος συχνοτήτων -----	43
1.3.1 Υπερηχητικά υδρόφωνα (<i>Ultrasonic Hydrophones</i>) -----	43
1.3.2 Υποηχητικά υδρόφωνα (<i>Infrasonic hydrophones</i>)-----	44
1.3.3 Υδρόφωνα χαμηλών συχνοτήτων (<i>Low-Frequency hydrophones</i>)-----	45
1.4 Μέγεθος ενεργού στοιχείου -----	46
1.5 Ευαισθησία -----	46
1.6 Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο -----	47
1.7 Αισθητήρια Στοιχεία -----	53
1.7.1 PZT ($Pb(Zr_{(1-x)}Ti_x)O_3$)-----	53
1.7.2 Άνθρακας C-----	54
1.7.3 Τιτανικό βάριο ($BaTiO_3$)-----	55
1.7.4 PVDF (<i>Polyvinylidene Fluoride</i>)-----	57
1.8 Είδη υδροφώνων -----	58
1.8.1 Πανκατευθυντικά υδρόφωνα (<i>omnidirectional hydrophones</i>) -----	59
1.8.2 Αμφίδρομα υδρόφωνα (<i>bidirectional hydrophones</i>) -----	62

1.8.3	<i>Μονοκατευθυντικά υδρόφωνα (unidirectional hydrophones)</i> -----	62
1.9	Βασικές αρχές διακρίβωσης υδροφώνων -----	63
1.9.1	<i>Πρωτεύουσες Μέθοδοι</i> -----	65
1.9.2	<i>Δευτερεύουσες Μέθοδοι</i> -----	76
1.10	Είδη μορφομετατροπών -----	79
1.10.1	<i>Σφαιρικοί μορφομετατροπείς</i> -----	80
1.10.2	<i>Κυλινδρικοί μορφομετατροπείς</i> -----	80
1.10.3	<i>Μορφομετατροπείς μεμβράνης</i> -----	81
1.10.4	<i>Μορφομετατροπέας Tonpliz</i> -----	82
1.10.5	<i>Μορφομετατροπέας καμπτικών ταλαντώσεων</i> -----	83
1.11	Μέθοδοι ανάπτυξης στερεών πιεζολεκτρικών υλικών -----	85
1.11.1	<i>Αντίδραση Στερεάς Φάσης (Solid-State Reaction)</i> -----	86
1.11.2	<i>Υδροθερμική σύνθεση (Hydrothermal Synthesis)</i> -----	87
1.11.3	<i>Hot Pressing</i> -----	88
1.11.4	<i>Sol-gel</i> -----	89
2	ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ PZT -----	91
2.1	Πιεζοηλεκτρικά στοιχεία -----	91
2.2	Χαρακτηρισμός πιεζοηλεκτρικού υλικού -----	93
2.3	Αδιαβροχοποίηση Πιεζοηλεκτρικών Στοιχείων -----	97
2.4	Πειραματική διάταξη-----	99
2.5	Κύκλωμα ενίσχυσης -----	100
2.6	Ολοκληρωμένη συσκευή υδροφώνου-----	105
2.7	Ακουστική απόκριση -----	106
2.8	Ψηφιακή επεξεργασία σήματος -----	108
2.9	Κατευθυντικότητα και ακουστική ευαισθησία -----	110
3	ΑΝΑΠΤΥΞΗ $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ SOL-GEL -----	113
3.1	Εισαγωγή -----	113
3.2	Σύγκριση μεθόδων ανάπτυξης του $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.5$ -----	113
3.3	Ανάπτυξη $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.8$ -----	121
3.4	Θερμοβαρυσμετρική και Θερμιδομετρική Ανάλυση (TG-DSC) -----	125
3.4.1	<i>Συγκριτικά διαγράμματα TG-DSC</i> -----	134
3.5	Κρυσταλλογραφία δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -----	136

3.5.1	Συγκριτικά διαγράμματα XRD	142
3.6	Μικρογραφίες και στοιχειακές αναλύσεις δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	143
3.7	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (DRS)	149
	<i>BaTiO₃</i>	149
	<i>Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃</i>	154
	<i>Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃</i>	158
	<i>Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃</i>	162
	<i>Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃</i>	166
	<i>Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃</i>	170
	<i>Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃</i>	174
	<i>Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃</i>	178
	<i>Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃</i>	182
	Συγκριτικά Διαγράμματα	186
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	199
5	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	205
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	207
6	EXTENDED ABSTRACT	217
6.1	Development of a high sensitivity hydrophone at a spectrum range from 0.1 Hz to 100 kHz	217
6.1.1	Introduction	217
6.1.2	Materials and methods	220
6.1.3	Development of the PZT hydrophone	223
6.1.4	Complete hydrophone device	226
6.1.5	Digital Signal Processing	227
6.1.6	Experimental results and discussion	228
6.1.7	Conclusions	234
6.2	Synthesis of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ by solid-state reaction and sol-gel methods	234
6.2.1	Introduction	234
6.2.2	Materials and methods	236
6.2.3	Experimental results and discussion	237
6.2.4	Conclusions	242

6.3	Dielectric property tuning of sol-gel produced $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) ceramic	243
6.3.1	<i>Introduction</i>	243
6.3.2	<i>Materials and methods</i>	245
6.3.3	<i>Experimental results and discussion</i>	246
6.3.4	<i>Conclusions</i>	259
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ		261

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Ταλαντωτής Fessenden	33
Σχήμα 1.2: Διάταξη Lavengin. 1. Η σύνδεση της διάταξης με τον ταλαντωτή και τον ενισχυτή. 2. Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο. 3. Το στεγανοποιημένο περίβλημα. 4. Το εξωτερικό ηλεκτρόδιο. 5. Το στρώμα χαλαζία	34
Σχήμα 1.3: Υδρόφωνο οπτικών ινών για την ανίχνευση σεισμικής δραστηριότητας βαθέων υδάτων και κυμάτων του ωκεανού	36
Σχήμα 1.4: Φωτογραφία ενός ενδεικτικού MEMS υδροφώνου	39
Σχήμα 1.5: Φωτογραφία ενός ενδεικτικού needle-type υδροφώνου	40
Σχήμα 1.6: Φωτογραφία ενός ενδεικτικού υδροφώνου μεμβράνη	41
Σχήμα 1.7: Ενδεικτικό υδρόφωνο κάψουλας	42
Σχήμα 1.8: (α) Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, (β) Αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο	49
Σχήμα 1.9: (α) Πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος χωρίς εφαρμοζόμενη μηχανική τάση ή ηλεκτρικό πεδίο, (β) Παραμόρφωση κρυστάλλου εξαιτίας εφαρμοζόμενης μηχανικής τάσης που επάγει πόλωση στον κρύσταλλο και δημιουργεί επιφανειακά φορτία	49
Σχήμα 1.10: Κυβική μοναδιαία συμμετρίας με κέντρο συμμετρίας. (α) Το κέντρο μάζας των θετικών ιόντων βρίσκεται στο ίδιο σημείο με το κέντρο μάζας των αρνητικών ιόντων απουσία εφαρμοζόμενης δύναμης. (β) Παρουσία εφαρμοζόμενης τάσης η πόλωση του κρυστάλλου παραμένει μηδενική	50
Σχήμα 1.11: Εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα χωρίς κέντρο συμμετρίας. (α) Το κέντρο μάζας των θετικών ιόντων βρίσκεται στο ίδιο σημείο με το κέντρο μάζας των αρνητικών ιόντων απουσία εφαρμοζόμενης δύναμης. (β) Με την εφαρμογή	

μηχανικής τάσης στη διεύθυνση y δημιουργείται μία διπολική ροπή P παράλληλα με την διεύθυνση y εξαιτίας της μετατόπισης των θετικών και των αρνητικών κέντρων μάζας. (γ) Η εφαρμογή μίας μηχανικής τάσης στη διεύθυνση x δημιουργεί μία διπολική ροπή P στη διεύθυνση y	50
Σχήμα 1.12: Διάγραμμα μηχανικής τάσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου για (α) πιεζοηλεκτρικά και (β) ηλεκτροσυστολικά υλικά	51
Σχήμα 1.13: Σχηματική απεικόνιση των διπόλων ενός σιδηροηλεκτρικού, ηλεκτροσυστολικού υλικού (α) χωρίς και (β) με την ύπαρξη ενός ισχυρού, σταθερού ηλεκτρικού πεδίου E_0	52
Σχήμα 1.14: Η περοβσκιτική δομή του $BaTiO_3$	56
Σχήμα 1.15: Είδη κατευθυντικότητας των υδροφώνων	59
Σχήμα 1.16: Ακουστική κατευθυντικότητα ενός ακουστικού μορφομετατροπέα	60
Σχήμα 1.17: Κατευθυντικότητα υψηλής συχνότητας ενός ακουστικού μορφομετατροπέα.....	61
Σχήμα 1.18: Κατευθυντικότητα υψηλής συχνότητας ενός αμφίδρομου ακουστικού μορφομετατροπέα	62
Σχήμα 1.19: Κατευθυντικότητα ενός μονοκατευθυντικού ακουστικού μορφομετατροπέα.....	63
Σχήμα 1.20: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής διακρίβωσης αμοιβαιότητας.....	68
Σχήμα 1.21: Η απεικόνιση μίας επιπλέον μέτρησης (d) για την επιβεβαίωση της αμοιβαιότητας του μορφομετατροπέα T	69
Σχήμα 1.22: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης συζεύκτη αμοιβαιότητας	69
Σχήμα 1.23: Η τομή ενός συζεύκτη αμοιβαιότητας	70

Σχήμα 1.24: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής αυτό-αμοιβαιότητας (self-reciprocity)	71
Σχήμα 1.25: Η εφαρμογή της τεχνικής αυτό-αμοιβαιότητας στην περίπτωση που η επιφάνεια της θάλασσας χρησιμοποιείται ως ανακλαστική επιφάνεια, χάρις στη μεγάλη διαφορά ακουστικής αντίστασης μεταξύ των δύο διαφορετικών μέσων διάδοσης (του αέρα και του νερού)	72
Σχήμα 1.26: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου διακρίβωσης πιστοφώνου	74
Σχήμα 1.27: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου αναίρεσης δύο εκπομπών	76
Σχήμα 1.28: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ταλαντευόμενης υδάτινης στήλης	77
Σχήμα 1.29: Ένα εμπορικό σφαιρικό υδρόφωνο	80
Σχήμα 1.30: Φωτογραφία ενός ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$) PMN-PT υδροφώνου (αριστερά) και ενός lead zirconate titanate PZT-5A υδροφώνου (δεξιά)	81
Σχήμα 1.31: Εμπορικό υδρόφωνο μεμβράνης GAMPT MH46	82
Σχήμα 1.32: Μορφομετατροπέας Tonpliz	83
Σχήμα 1.33: Σχηματική απεικόνιση του μορφομετατροπέα Tonpliz	83
Σχήμα 1.34: Γραφική αναπαράσταση ενός IV μορφομετατροπέα	84
Σχήμα 1.35: Μορφομετατροπéας καμπτικών ταλαντώσεων	84
Σχήμα 1.36: Σχηματική απεικόνιση ενός μορφομετατροπέα cymbal	85
Σχήμα 1.37: Μεταβολές στο μέγεθος και τη μορφή των πόρων κατά τη διαδικασία της πυροσυσσώματωσης	86
Σχήμα 1.38: Παρασκευή φωτοκαταλύτη $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{C}$ μέσω της αντίδρασης Στερεάς Φάσης	87

Σχήμα 1.39: Παρασκευή $\text{Ti}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$ μέσω της υδροθερμικής σύνθεσης	87
Σχήμα 1.40: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Hot Pressing	89
Σχήμα 1.41: Στάδια παρασκευής υμενίων, σκονών και συμπαγών κεραμικών υλικών με την τεχνική sol-gel	90
Σχήμα 2.1: Διάγραμμα XRD του πιεζοηλεκτρικού υλικού PZT	94
Σχήμα 2.2: Οι μικρογραφίες της επιφάνειας του δείγματος PZT, όπως προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	95
Σχήμα 2.3: (α) Η κάτοψη μιας πιεζοηλεκτρική κάψας PZT, (β) : Συγκόλληση καλωδίων στα ηλεκτρόδια της πιεζοηλεκτρικής κάψας, πριν το στάδιο της αδιαβροχοποίησης	97
Σχήμα 2.4: Στάδια προετοιμασίας για τοποθέτηση της πιεζοηλεκτρικής κάψας πριν την εμφύτευση του τελικού συστήματος στο υγρό καουτσούκ: (α) 3D printed PLA περίβλημα, (β) τοποθέτηση μεταλλικών ροδελών, (γ) τοποθέτηση, και (δ) τοποθέτηση και κόλληση της πιεζοηλεκτρικής κάψας στο περίβλημα	98
Σχήμα 2.5: PZT υδρόφωνο μετά την εμφύτευση σε υγρό καουτσούκ	98
Σχήμα 2.6: Πειραματική διάταξη (α) πριν και (β) μετά την τοποθέτηση των δύο υδροφώνων εντός της δεξαμενής.	100
Σχήμα 2.7: Διάγραμμα κυκλώματος του ενισχυτή MC401	101
Σχήμα 2.8: Στάδια ηλεκτρονικού κυκλώματος του υδροφώνου	102
Σχήμα 2.9: Ηλεκτρικό σήμα εισόδου (πράσινη κυματομορφή) και το σήμα μετά τα στάδια της προενίσχυσης, του φιλτραρίσματος και προσθήκης συνεχούς συνιστώσας (μπλε κυματομορφή)	104
Σχήμα 2.10: Τελική συσκευή υδροφώνου αποτελούμενη από τον αδιάβροχο ακουστικό αισθητήρα και το περίβλημα που εμπεριέχει τα ηλεκτρονικά του.	106

Σχήμα 2.11: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 10 V_{pp} στην είσοδο του εκπομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 20 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων..... 107

Σχήμα 2.12: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 10 V_{pp} στην είσοδο του εκπομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 30 cm και (β) 40 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων..... 107

Σχήμα 2.13: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 20 V_{pp} στην είσοδο του εκπομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 20 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων..... 108

Σχήμα 2.14: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 20 V_{pp} στην είσοδο του εκπομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 30 cm και (β) 40 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων..... 108

Σχήμα 2.15: Καταγεγραμμένα δεδομένα από τη συσκευή υδροφώνου (α) κυματομορφή, (β) φασματογράφημα 109

Σχήμα 2.16: Στάδια επεξεργασίας ακουστικού σήματος. 109

Σχήμα 2.17: Υποβρύχια ακουστική απόκριση του παθητικού υδροφώνου που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο (μπλε γραμμή) συγκριτικά με την ακουστική απόκριση του εμπορικού υδροφώνου (κόκκινη γραμμή) στα 10 V_{pp}, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 40 cm από τον εκπομπό 110

Σχήμα 2.18: Υποβρύχια ακουστική απόκριση του παθητικού υδροφώνου που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο (μπλε γραμμή) συγκριτικά με την ακουστική απόκριση του εμπορικού υδροφώνου (κόκκινη γραμμή) στα 20 Vpp, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 40 cm από τον εκπομπό	110
Σχήμα 2.19: Κατευθυντικότητα του υδροφώνου στον (α) οριζόντιο και (β) στον κάθετο άξονα στη συχνότητα των 10 kHz.	111
Σχήμα 3.1: Διαγράμματα DTA (α) για τη σύνθεση του BaCO ₃ και (β) για τη σύνθεση του SrCO ₃	115
Σχήμα 3.2: Διαγράμματα XRD των Ba _(1-x) Sr _x TiO ₃ που παρασκευάστηκαν μέσω sintering για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 20 % Sr, (δ) 30% Sr, (ε) 40% Sr, (στ) 50% Sr.....	116
Σχήμα 3.3: Μικρογραφίες SEM των Ba _(1-x) Sr _x TiO ₃ που παρασκευάστηκαν μέσω sintering για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 30 % Sr, (δ) 40% Sr, (ε) 50% Sr	117
Σχήμα 3.4: Στάδια παρασκευής των Ba _(1-x) Sr _x TiO ₃ με την τεχνική sol-gel	118
Σχήμα 3.5: Διαγράμματα TG (μαύρη γραμμή)– DTG (κόκκινη γραμμή) – DTA (μπλε γραμμή) των xerogel (α) BaTiO ₃ , (β) Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	119
Σχήμα 3.6: Διαγράμματα XRD των Ba _(1-x) Sr _x TiO ₃ που παρασκευάστηκαν μέσω sol-gel για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 20 % Sr, (δ) 30% Sr, (ε) 40% Sr, (στ) 50% Sr	120
Σχήμα 3.7: Μικρογραφίες SEM των Ba _(1-x) Sr _x TiO ₃ που παρασκευάστηκαν μέσω sol-gel για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 30 % Sr, (δ) 40% Sr, (ε) 50% Sr	120
Σχήμα 3.8: Στάδια παρασκευής πιεζοηλεκτρικών δισκίων μέσω της τεχνικής sol-gel: (α) Πρόδρομο διάλυμα Ba-Sr (sol), (β) Πρόδρομο διάλυμα Ti (sol), (γ) δημιουργία γέλης (gel), (δ) άλεση των σκονών με τη χρήση ενός μύλου	

κονιοποίησης (ε) δημιουργία δισκίου μετά την έψηση του δείγματος στους 700 °C για δύο ώρες και κατόπιν υποβολής του σε ισοστατική πίεση, (στ) δισκίο κατόπιν της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης.....	123
Σχήμα 3.9: Διάγραμμα TG του δείγματος BaTiO ₃ σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας	125
Σχήμα 3.10: : Διάγραμμα DSC του δείγματος BaTiO ₃ σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας.	127
Σχήμα 3.11: Διάγραμμα TG του δείγματος Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας.	130
Σχήμα 3.12: Διάγραμμα DSC του δείγματος Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας.	132
Σχήμα 3.13 Συγκριτικά διαγράμματα TG των δειγμάτων BaTiO ₃ και Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ σε συνθήκες (α) αέρα και (β) αδρανούς ατμόσφαιρας.....	134
Σχήμα 3.14: Συγκριτικά διαγράμματα DSC των δειγμάτων BaTiO ₃ και Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ σε συνθήκες (α) αέρα και (β) αδρανούς ατμόσφαιρας.....	135
Σχήμα 3.15: Διάγραμμα XRD του BaTiO ₃ (α) μετά την έψηση (calcination), (β) μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).....	137
Σχήμα 3.16: Διάγραμμα XRD του Ba _{0.9} Sr _{0.1} TiO ₃ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	137
Σχήμα 3.17: Διάγραμμα XRD του Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	138

Σχήμα 3.18: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	138
Σχήμα 3.19: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	139
Σχήμα 3.20: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	139
Σχήμα 3.21: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	140
Σχήμα 3.22: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	140
Σχήμα 3.23: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).	141
Σχήμα 3.24: Συγκριτικό Διάγραμμα XRD των δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination).....	142
Σχήμα 3.25: Συγκριτικό Διάγραμμα XRD των δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}$ σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).....	143
Σχήμα 3.26: Μικρογραφίες SEM του BaTiO_3 σε μεγεθύνσεις από $\times 60$ έως $\times 1200$	144
Σχήμα 3.27: Στοιχειακή ανάλυση EDAX της επιφάνειας του δείγματος BaTiO_3	144

Σχήμα 3.28: Μικρογραφίες SEM του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ σε μεγεθύνσεις από $\times 60$ έως $\times 1200$	145
Σχήμα 3.29: Στοιχειακή ανάλυση EDAX της επιφάνειας του δείγματος $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$	145
Σχήμα 3.30: Μικρογραφίες SEM του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ σε μεγεθύνσεις από $\times 60$ έως $\times 1200$	146
Σχήμα 3.31: Στοιχειακή ανάλυση EDAX της επιφάνειας του δείγματος $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$	147
Σχήμα 3.32: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του BaTiO_3 συναρτήσει της συχνότητας.....	149
Σχήμα 3.33: Η εφαπτομένη απωλειών του BaTiO_3 συναρτήσει της συχνότητας	151
Σχήμα 3.34: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του BaTiO_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	152
Σχήμα 3.35: Η εφαπτομένη απωλειών του BaTiO_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας	153
Σχήμα 3.36: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	154
Σχήμα 3.37: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	155
Σχήμα 3.38: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	156
Σχήμα 3.39: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	157

Σχήμα 3.40: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	158
Σχήμα 3.41: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	159
Σχήμα 3.42: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	160
Σχήμα 3.43: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	161
Σχήμα 3.44: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	162
Σχήμα 3.45: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	163
Σχήμα 3.46: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	164
Σχήμα 3.47: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	165
Σχήμα 3.48: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	166
Σχήμα 3.49: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	167
Σχήμα 3.50: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	168
Σχήμα 3.51: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	169

Σχήμα 3.52: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	170
Σχήμα 3.53: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	171
Σχήμα 3.54: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	172
Σχήμα 3.55: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	173
Σχήμα 3.56: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	174
Σχήμα 3.57: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	175
Σχήμα 3.58: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	176
Σχήμα 3.59: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	177
Σχήμα 3.60: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	178
Σχήμα 3.61: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	179
Σχήμα 3.62: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	180
Σχήμα 3.63: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	181

Σχήμα 3.64: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	182
Σχήμα 3.65: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.	183
Σχήμα 3.66: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.	184
Σχήμα 3.67: Η εφαπτομένη απωλειών του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	185
Σχήμα 3.68: Συγκριτικά διαγράμματα πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς (ε') συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα για συχνότητες από 0.1 Hz έως 1MHz	187
Σχήμα 3.69: Συγκριτικά διαγράμματα φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς (ε'') συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα για συχνότητες από 0.1 Hz έως 1MHz	190
Σχήμα 3.70: Συγκριτικά διαγράμματα εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα για συχνότητες από 0.1 Hz έως 1MHz.....	193
Σχήμα 3.71: Συγκριτικά διαγράμματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς όλων των δειγμάτων συναρτήσει της συχνότητας στους (α) 30 °C, (β) 100 °C και (γ) 160 °C.....	194
Σχήμα 3.72: Συγκριτικά διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς όλων των δειγμάτων συναρτήσει της συχνότητας στους (α) 30 °C, (β) 100 °C και (γ) 160 °C.....	195
Σχήμα 3.73: Συγκριτικά διαγράμματα της εφαπτομένης απωλειών όλων των δειγμάτων συναρτήσει της συχνότητας στους (α) 30 °C, (β) 100 °C και (γ) 160 °C	196

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 31 mm.	87
Πίνακας 2: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 35 mm.	88
Πίνακας 3: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 41 mm.	88
Πίνακας 4: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 50 mm.	89
Πίνακας 5: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 10 μm	91
Πίνακας 6: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 30 μm	91
Πίνακας 7: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 50 μm	92
Πίνακας 8: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 100 μm	92
Πίνακας 9: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 500 μm	92
Πίνακας 10: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την υγρή λειοτρίβιση.....	110
Πίνακας 11: Χημικά αντιδραστήρια για την παρασκευή του BaTiO_3	120
Πίνακας 12: Περιεκτικότητα του δείγματος BaTiO_3 και αναλογία (%).....	140
Πίνακας 13: Περιεκτικότητα του δείγματος $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ και αναλογία (%).....	142

Πίνακας 14: Περιεκτικότητα του δείγματος $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ και αναλογία (%).....	143
Πίνακας 15: Μορφολογία και κοκκομετρία των δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.2$	144

1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Εισαγωγή στα υδρόφωνα

Ως ακουστική ωκεανογραφία ορίζεται η ενεργητική ή η παθητική χρήση του ήχου, με απώτερο σκοπό την παρατήρηση και τη μελέτη των φυσικών παραμέτρων και διεργασιών, όπως επίσης των βιολογικών ειδών που ζουν σε υποθαλάσσιο περιβάλλον. Η ηχητική ενέργεια δύναται να διαδοθεί σε πολύ μεγάλες αποστάσεις εντός υδάτινου περιβάλλοντος, ακόμα και στα στερεά στρώματα του βυθού κάτω από τον πυθμένα, σε αντίθεση με άλλες μορφές ενέργειας, όπως είναι η ηλεκτρομαγνητική, οι οποίες απορροφώνται ταχύτατα [1].

Η υποβρύχια παρακολούθηση και οι ακουστικές επικοινωνίες αποτελούν έναν πολύ σημαντικό τομέα της τεχνολογίας όσον αφορά στην έρευνα και τη μελέτη των βαθέων υδάτων. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή η μελέτη των ωκεάνιων ρευμάτων και των επιφανειακών κυμάτων, η ανίχνευση και η παρακολούθηση υποβρύχιων οχημάτων, η διεξαγωγή έρευνας στη θαλάσσια βιολογία, η παρακολούθηση καταδυτικών κινήσεων και η ανάπτυξη συστημάτων για ασύρματη επικοινωνία [2]-[7]. Οι ενεργητικοί και παθητικοί ηλεκτροακουστικοί μορφομετατροπείς χρησιμοποιούνται ευρέως σε μία πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι οι σεισμικές έρευνες (χαρτογράφηση των σεισμικών ρηγμάτων), οι έρευνες πετρελαϊκών κοιτασμάτων και θυλάκων φυσικού αερίου, ή η ακρόαση και η καταγραφή υποβρύχιων ήχων, ρίχνοντας λίγο φως στην αντίληψή μας για την υποβρύχια ζωή [8]-[10]. Η έρευνα και η ανάπτυξη των ηλεκτροακουστικών μορφομετατροπέων αυξήθηκε απότομα κατά τη διάρκεια του 20^{ου} αιώνα και αποτελεί ακόμα και σήμερα έναν από τους πιο ενδιαφέροντες τομείς της επιστήμης [11]-[14]. Στους παθητικούς μορφομετατροπείς ανήκουν και τα υποβρύχια μικρόφωνα, γνωστά ως υδρόφωνα, που αποτελούν το αντικείμενο της παρούσης έρευνας [1],[15].

Δεδομένου ότι η απόσταση διάδοσης των ακουστικών κυμάτων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στο νερό, τα ακουστικά κύματα είναι πιο αποτελεσματικά στην υποβρύχια μετάδοση δεδομένων σε μεγάλες αποστάσεις. Επιπλέον, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα έχουν περιορισμένη υποβρύχια

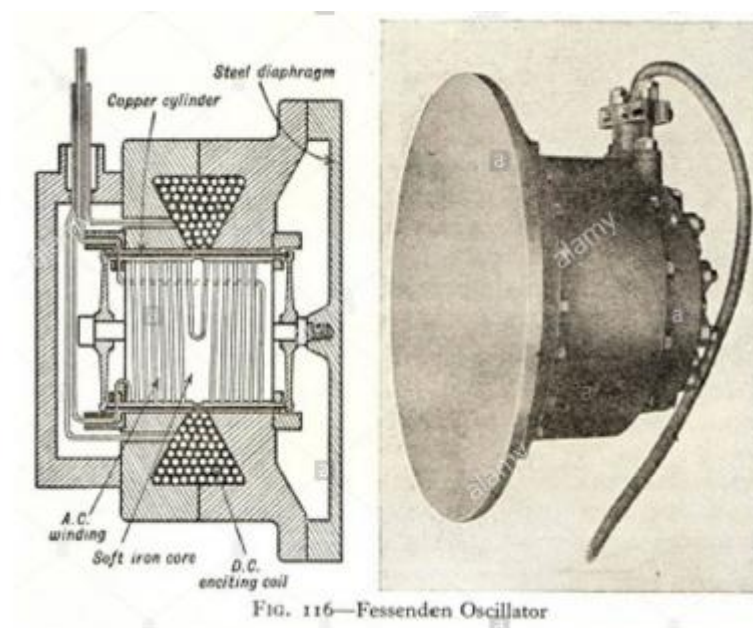
χρήση εξαιτίας των πολλαπλών διαδρομών διάδοσης, των χρονικών διακυμάνσεων του καναλιού επικοινωνίας, το μικρό εύρος ζώνης και την απαίτηση ισχυρών σημάτων [16]. Γι' αυτό το λόγο η έρευνα και η ανάπτυξη υποβρύχιων ηλεκτροακουστικών μορφομετατροπέων έχει αυξηθεί ραγδαία τον 20^ο αιώνα και ακόμα και σήμερα αποτελεί έναν συνεχώς αναπτυσσόμενο κλάδο της επιστήμης [11-13].

Ως υδρόφωνα ορίζονται οι ακουστικοί αισθητήρες υδάτινου περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για μικρόφωνα σχεδιασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να λαμβάνουν και να καταγράφουν υποβρύχιους ήχους. Τα υδρόφωνα συνήθως χρησιμοποιούν πιεζοηλεκτρικά αισθητήρια όργανα τα οποία δύνανται να μετατρέπουν το ακουστικό σήμα σε ηλεκτρικό και αντίστροφα. Ο λόγος που τα κεραμικά πιεζοηλεκτρικά υλικά είναι ευρέως διαδεδομένα για την κατασκευή υδροφώνων έγκειται στην υψηλή ευαισθησία τους και στην ευκολία δημιουργίας τους, καθώς μπορούν να διαμορφωθούν σε διάφορα σχήματα και μεγέθη, όπως αυτό του κυλίνδρου, της σφαίρας ή του δίσκου, ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν [17]. Οι υποβρύχιοι ακουστικοί αισθητήρες μπορούν να λαμβάνουν εναέρια ακουστικά σήματα με μειωμένη ευαισθησία, καθώς είναι σχεδιασμένα για να ταιριάζουν στην ακουστική αντίσταση του νερού, το οποίο είναι πυκνότερο μέσο σε σχέση με τον αέρα και κατ'επέκτασιν ο ήχος μεταδίδεται γρηγορότερα σε αυτό [1].

Το θαλάσσιο περιβάλλον αποτελείται από τη στήλη του θαλασσινού νερού και τον πυθμένα, ενώ σημαντικό στοιχείο είναι η διεπιφάνεια νερού-αέρα, που αποτελεί το άνω σύνορο του πεδίου ενδιαφέροντος της εργασίας. Οι βασικές παράμετροι ενδιαφέροντος για την ακουστική ωκεανογραφία είναι η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο νερό και τον πυθμένα, η ταχύτητα διάδοσης των διατμητικών κυμάτων στον πυθμένα, η πυκνότητα των μέσων, η γεωμετρία των διαχωριστικών επιφανειών και η ανύψωση της επιφάνειας.

Οι πρώτες μετρήσεις της ταχύτητας του ήχου στο νερό έγιναν πιθανότατα από τους Colladon και Sturm στη λίμνη της Γενεύης το Νοέμβριο του 1826, με τη χρήση απλών ακουστικών κωνικού σχήματος, ενός κώδωνα για την παραγωγή του ήχου και

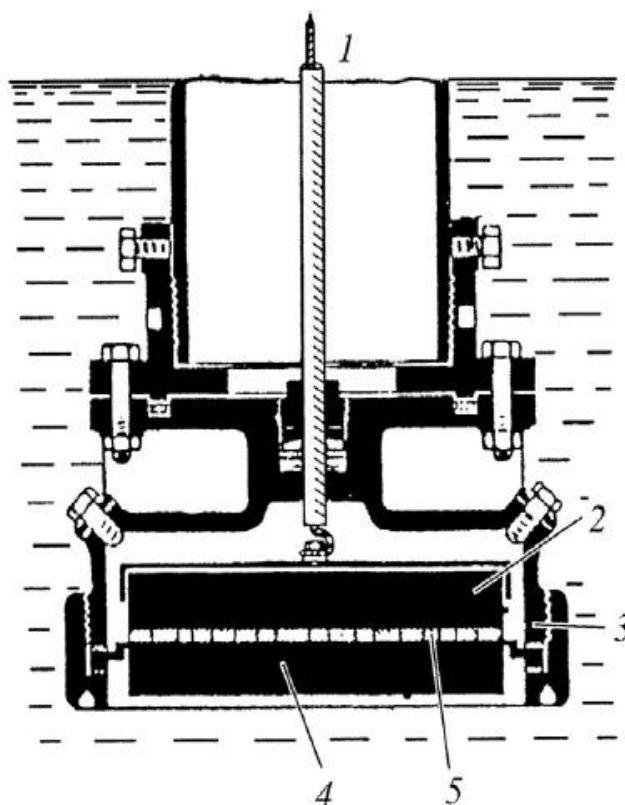
των απαραίτητων χρονομέτρων και έδωσαν τιμή 1435 m/s πολύ κοντά στην πραγματική [1]. Το 1929 ο Reginald Fessenden εφηύρε το πρώτο υδρόφωνο, γνωστό ως ταλαντωτή Fessenden (Σχήμα 1.1). Πρόκειται για το πρώτο σύστημα sonar, μία διάταξη ηχείου-μικροφώνου, βασισμένη στον ηλεκτρομαγνητισμό, που επέτρεπε την ταυτόχρονη εκπομπή και λήψη σημάτων, δίνοντας τη δυνατότητα στα πλοία να επικοινωνούν με κώδικα Morse, αλλά και να εντοπίζουν τυχόν εμποδία μέσω του ήχου εκπομπής [18].



Σχήμα 1.1: Ταλαντωτής Fessenden [19].

Κατά τη διάρκεια των παγκοσμίων πολέμων έγινε επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης συστημάτων για την ανίχνευση και τον εντοπισμό υποβρυχίων [20]. Γι' αυτό το λόγο μετά από αποτυχημένα πειράματα με ηλεκτροστατικούς μορφομετατροπείς και μικρόφωνα άνθρακα, οι επιστήμονες των συμμαχικών δυνάμεων στράφηκαν στον πιεζοηλεκτρισμό και κατασκεύασαν την πρώτη λειτουργική διάταξη sonar βασισμένη στο χαλαζία (Σχήμα 1.2). Η διάταξη αυτή αποτελείτο από ένα λεπτό στρώμα χαλαζία πάχους 4 mm, με δύο χαλύβδινες πλάκες τοποθετημένες εκατέρωθεν του υλικού και λειτουργούσαν ως ηλεκτρόδια. Τα

ηλεκτρόδια συνδέονταν με έναν ταλαντωτή και μία ενισχυτική βαθμίδα για την ενεργητική και παθητική λειτουργία αντίστοιχα, αξιοποιώντας την πρωτοποριακή για την εποχή λυχνία κενού Audion, με απώτερο σκοπό την ενίσχυση του χαμηλού κέρδους και την αντιστάθμιση της υψηλής εμπίδησης εισόδου του πιεζοηλεκτρικού μορφομετατροπέα. Η τελική διάταξη (με συχνότητα συντονισμού 40 kHz) είχε τη δυνατότητα να λαμβάνει ηχώ από επιφάνειες υποβρυχίων, καθώς και να εκπέμπει μετρήσιμα σήματα σε απόσταση έως 8 χιλιομέτρων [21].



Σχήμα 1.2: Διάταξη Lavengin. 1. Η σύνδεση της διάταξης με τον ταλαντωτή και τον ενισχυτή. 2. Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο. 3. Το στεγανοποιημένο περίβλημα. 4. Το εξωτερικό ηλεκτρόδιο. 5. Το στρώμα χαλαζία [22].

Τα υδρόφωνα χρησιμοποιούνται ευρέως στην απόκτηση βαθμωτών ή διανυσματικών πληροφοριών στο υποβρύχιο ακουστικό πεδίο. Σήμερα, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν υπάρχουν διάφορες διατάξεις που μπορούν να επιλεγούν. Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι εκάστοτε ανάγκες, μορφομετατροπείς διαφορετικής γεωμετρίας και

μεγέθους χρειάζεται να αναπτυχθούν και να καλύπτουν διαφορετικά εύρη συχνοτήτων [15].

Η μελέτη των υποβρύχιων ηλεκτροακουστικών μορφομετατροπέων, τα οποία χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως είναι η ηχογράφηση, η χαρτογράφηση του βυθού, η παρακολούθηση ψαριών, η διερεύνηση ναυαγίων πλοίων και αεροσκαφών, ή η ανίχνευση πηγών πετρελαίου, περιλαμβάνει τον συνδυασμό πολλών και διαφορετικών επιστημονικών τομέων συμπεριλαμβανομένων της μηχανικής, των ηλεκτρονικών, της οπτικής, των ημιαγωγών και της ακουστικής [16],[23]-[24]. Αυτοί οι μορφομετατροπείς μετατρέπουν την ακουστική πίεση σε ηλεκτρικά ή οπτικά σήματα και το αντίστροφο, εκμεταλλευόμενοι το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, με αποτέλεσμα να λειτουργούν ως υδρόφωνα και να συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο που λειτουργούν τα μικρόφωνα στον αέρα [24], [25]. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ηχογράφηση, ακρόαση και εντοπισμό υποβρυχίων ήχων τόσο για πολιτικούς, όσο και για στρατιωτικούς σκοπούς [26].

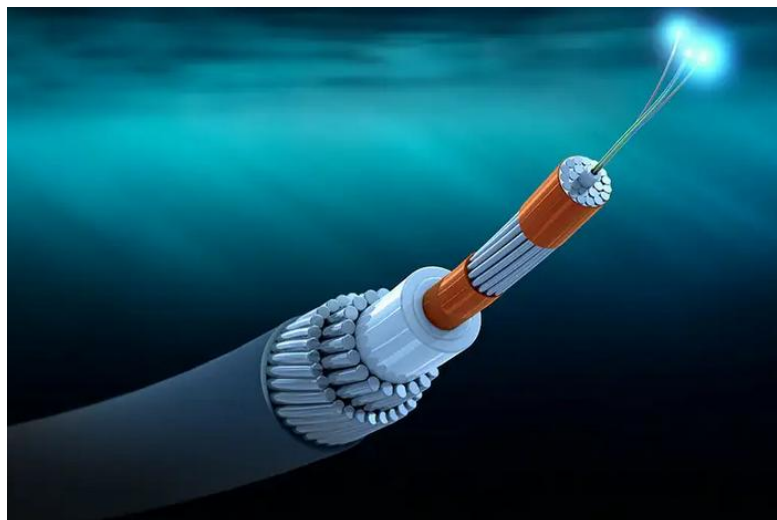
1.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΔΡΟΦΩΝΩΝ

1.2.1 Υδρόφωνα Οπτικών Ινών (Fiber Optic Hydrophones)

Ένα από τα πιο σημαντικά επιτεύγματα είναι η ανάπτυξη των υδροφώνων οπτικών ινών (Fiber-Optic Hydrophones) [27-31]. Χρησιμοποιούνται σε μία πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι τα υποβρύχια συστήματα επικοινωνίας, ή η μελέτη της θαλάσσιας βιολογίας και των παγκόσμιων ωκεάνιων ρευμάτων [29], [32], [33] .

Τα περισσότερα υδρόφωνα οπτικών ινών λειτουργούν στο εύρος συχνοτήτων από μερικές δεκάδες Hz έως μερικά kHz, ανάλογα με τις απαιτήσεις των στρατιωτικών και πολιτικών εφαρμογών [34-36]. Χαρακτηρίζονται από υψηλή ευαισθησία, καλή συχνοτική απόκριση, μεγάλο δυναμικό εύρος και είναι κατάλληλα για την ανίχνευση ακουστικών σημάτων σε μεγάλες αποστάσεις και να χρησιμοποιούνται σε συστοιχίες. Ωστόσο, έχουν μεγάλο μέγεθος, το σύστημα αποδιαμόρφωσης που απαιτείται είναι πολύπλοκο και καταναλώνουν μεγάλη ποσότητα ρεύματος [37]. Ένα τέτοιο υδρόφωνο

που χρησιμοποιείται στην ανίχνευση σεισμικής δραστηριότητας βαθέων υδάτων και κυμάτων του ωκεανού απεικονίζεται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Υδροφώνο οπτικών ινών για την ανίχνευση σεισμικής δραστηριότητας βαθέων υδάτων και κυμάτων του ωκεανού [38].

1.2.2 Υδροφώννα MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems)

Η τεχνολογία των MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) έχει παίξει σημαντικό ρόλο στην βελτίωση των αισθητήρων και των ενεργοποιητών (actuators), συμπεριλαμβανομένων των συλλεκτών ενέργειας (energy harvesters) και των υδροφώνων [39-42]. Βασικά πλεονεκτήματα αυτών των υδροφώνων είναι το μικρό τους μέγεθος (το μήκος τους κυμαίνεται από 100 nm μέχρι 1 mm), το χαμηλό τους βάρος, η υψηλή ευαισθησία, η επιθυμητή απόκριση στις χαμηλές συχνότητες, η χαμηλή κατανάλωση ρεύματος, η μεγάλη ακρίβεια και αξιοπιστία, η απλή δομή και η ευκολία στην κατασκευή τους [43-44],[11]. Συνήθως, ο αισθητήρας ενός πιεζοηλεκτρικού MEMS υδροφώνου αποτελείται από μία συστοιχία κυψελών ανίχνευσης, προκειμένου να ενισχυθεί το σήμα εξόδου και να βελτιωθεί η αναλογία σήματος ως προς το θόρυβο (Signal-to-Noise Ratio - SNR) [45-46].

Τα MEMS υδροφώννα χρησιμοποιούν μία μεμβράνη, ή ένα διάφραγμα για να μετατρέπουν την ακουστική πίεση σε ηλεκτρική τάση. Η επιλογή των υλικών, η κατεύθυνση και ο τρόπος με τον οποίο τοποθετούνται σε στρώσεις μπορούν να

επηρεάσουν την ακουστική ευαισθησία των υδροφώνων. Οι μικρές τους διαστάσεις τα καθιστούν εξαιρετικούς αισθητήρες με υψηλή ευαισθησία και χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην ανίχνευση πολλών φυσικών, χημικών και βιολογικών φαινομένων, συμπεριλαμβανομένων και ακουστικών σημάτων [47].

Χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- **Χωρητικά MEMS υδρόφωνα (Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers - CMUTs).** Τα CMUT υδρόφωνα έχουν υψηλή ευαισθησία, το κενό ανάμεσα στους δύο πόλους είναι μικρό, γεγονός που οδηγεί στην ύπαρξη υψηλής χωρητικότητας, η κατασκευή τους καθίσταται δύσκολη και απαιτείται υψηλή τάση πόλωσης συνεχούς ρεύματος για τη λειτουργία τους [48]. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευελιξία σχεδιασμού, σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, υψηλή ευαισθησία, υψηλή ανάλυση, υψηλή δυναμική απόκριση (ικανότητα ανταπόκρισης του αισθητήρα σε αλλαγές στον ήχο ή στην ακουστική πίεση σε σχέση με το χρόνο), παρόμοια εμπέδηση (impedance matching) του υδροφώνου με την αντίστοιχη του υγρού μέσου εντός του οποίου λαμβάνουν χώρα οι μετρήσεις, αποτελεσματικότητα λειτουργίας και κρίνονται κατάλληλα για τη δημιουργία συστοιχιών [49]. Ωστόσο, η μεγάλη αντίσταση εξόδου που εμφανίζουν, οδηγεί σε χαμηλή ικανότητα φόρτωσης, η μεγάλη παρασιτική ικανότητα οδηγεί σε μη-γραμμική έξοδο και απαιτείται πολύπλοκο κύκλωμα ανίχνευσης ακουστικών σημάτων [37].
- **MEMS πιεζοαντιστασιακά υδρόφωνα.** Χαρακτηρίζονται από απλή δομή, εύκολη κατασκευή και δυνατότητα ανίχνευσης ακουστικών σημάτων σε πολύ χαμηλές συχνότητες [50],[47]. Τα MEMS πιεζοαντιστασιακά υδρόφωνα παρέχουν καλή απόκριση στις μικρές συχνότητες, (< 740 Hz) υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια. Επιπλέον, οι πιεζοαντιστασιακοί αισθητήρες έχουν καλή DC απόκριση, μεγάλη σταθερότητα, και απαιτούν εύκολο κύκλωμα ανίχνευσης, γι' αυτό και ενδείκνυται η χρήση τους σε συστοιχίες sonar.

Ωστόσο, είναι ευαίσθητα στις υψηλές θερμοκρασίες, και στην περίπτωση που εκτεθούν σε αυτές ενδέχεται να καταστραφούν [51]. Επιπλέον, μπορούν να λάβουν μετρήσεις μόνο σε δύο διαστάσεις, γεγονός που τα καθιστά ακατάλληλα για μετρήσεις και στις τρεις διαστάσεις ενός ελεύθερου ακουστικού πεδίου [37].

- **MEMS πιεζοηλεκτρικά διανυσματικά υδρόφωνα (Piezoelectric vector hydrophones).** Τα MEMS πιεζοηλεκτρικά διανυσματικά υδρόφωνα μπορούν να μετρούν ταυτόχρονα την ένταση της ακουστικής πίεσης, την κατεύθυνση της πηγής από την οποία εκπέμπεται, καθώς επίσης και την κατεύθυνση που διαδίδεται το ακουστικό κύμα. Στην περίπτωση συστοιχίας, χρησιμοποιούνται υδρόφωνα μονού ή διπλού στοιχείου και η δομή τους είναι σχετικά απλούστερη σε σχέση με αυτήν των μη-διανυσματικών υδροφώνων [48],[52]. Συνδυάζουν ταυτόχρονα την ακουστική πίεση και τη σωματιδιακή ταχύτητα του ήχου, μειώνοντας αποτελεσματικά τη λαμβανόμενη ένταση της ισοτροπικής παρεμπόδισης. Χρησιμοποιούνται σε συστοιχίες για την ενίσχυση της ακρίβειας, όσον αφορά στην ανίχνευση κυρίως χαμηλών συχνοτήτων και συνεισφέρουν στην επικοινωνία, χάρις στην ικανότητα ανίχνευσης και εντοπισμού της ακουστικής πηγής. Η κατεύθυνση του εκάστοτε ακουστικού στόχου μπορεί να υπολογιστεί μέσω της τεχνικής διαμόρφωσης δέσμης (beam forming). Χαρακτηρίζονται από τις μικρές τους διαστάσεις την υψηλή ακρίβεια, το υψηλό κέρδος σήματος, τη γραμμική ακουστική απόκριση, την υψηλή φασματική ανάλυση με αποτέλεσμα να ενδείκνυται η χρήση τους για εξερεύνηση μεγάλης εμβέλειας. Επιπλέον, δεν απαιτείται υψηλή τάση πόλωσης συνεχούς ρεύματος (Direct Current – DC) για λειτουργία χαμηλής ισχύος, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται στην παρακολούθηση πυκνότητας υγρών, στον εντοπισμό της θέσης με υπερήχους, στους ενδοαγγειακούς υπερήχους, στους αισθητήρες δακτυλικών αποτυπωμάτων και στην υδροακουστική παρακολούθηση [47].

Ωστόσο, η δομή αυτή έχει χαμηλή κινητικότητα και απαιτεί ένα πολύπλοκο σύστημα. Καθώς αυξάνεται η συχνότητα, η ανάλυση της ανίχνευσης βελτιώνεται, αλλά οι διαστάσεις κάθε στοιχείου υδροφώνου μειώνονται, έτσι ώστε σε συχνότητα αρκετών εκατοντάδων kHz, η κατανομή των συστοιχίων να γίνεται τόσο πυκνή και η ακρίβεια κατασκευής δεν μπορεί να επιτευχθεί εύκολα χρησιμοποιώντας παραδοσιακά υλικά και μεθόδους. Η χρήση πολλαπλών υδροφώνων οδηγεί σε υποβάθμιση της απόδοσης σε ωκεάνια περιβάλλοντα λόγω πολλαπλών διαδρομών χωρίς προγενέστερες περιβαλλοντικές πληροφορίες. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις, οι περιορισμοί χώρου καθιστούν δύσκολη την εγκατάσταση [47].

Χαρακτηρίζονται από υψηλή ευαισθησία και υψηλό SNR. Ωστόσο, παρουσιάζουν μεγάλη εσωτερική αντίσταση, με αποτέλεσμα να παράγεται μικρή απόσβεση. Μερικά πιεζοηλεκτρικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα υδρόφωνα έχουν χαμηλή ευαισθησία στις μικρές ακουστικές συχνότητες και πρέπει να προστατεύονται από την υγρασία του περιβάλλοντος εντός του οποίου τοποθετούνται [37]. Στο Σχήμα 1.4 απεικονίζεται μία φωτογραφία ενός MEMS υδροφώνου.



Σχήμα 1.4: Φωτογραφία ενός ενδεικτικού MEMS υδροφώνου [11].

1.2.3 Υδρόφωνα τύπου βελόνας (needle-type hydrophones)

Τα πιεζοηλεκτρικά τύπου βελόνας (needle-type) υδρόφωνα διαθέτουν το πιο μικρό αισθητήριο όργανο και χρησιμοποιούνται συχνά σε ακουστικά πεδία υψηλής

συχνότητας, καθώς διαθέτουν μεγάλο εύρος ζώνης συχνοτήτων της τάξεως αρκετών MHz και ομαλή απόκριση συχνότητας, γεγονός που τους επιτρέπει τη γρήγορη και αποδοτική μετάδοση των δεδομένων. Ωστόσο, η ακουστική απόκριση αυτών των υδροφώνων επηρεάζεται σημαντικά από τη δυναμική της αλληλεπίδρασης των κυμάτων με την άκρη της βελόνας, η οποία εξαρτάται από τις δομικές παραμέτρους και το μήκος κύματος του ακουστικού πεδίου. Επιπλέον, οι κατευθυντικές αποκρίσεις των needle-type υδροφώνων είναι υψηλά εξαρτώμενες από τις συχνότητες στο εύρος υπερήχων, για την ανίχνευση των οποίων χρησιμοποιούνται. Τέλος, χαρακτηριστική τους ιδιότητα είναι το γεγονός ότι διαθέτουν ένα κατώφλι αστοχίας όταν οι συνθήκες πίεσης που εφαρμόζονται στο περιβάλλον εντός του οποίου χρησιμοποιούνται ξεπεράσουν τα 15-20 MPa. Σε αυτές τις τιμές πίεσης, μη γραμμικά ακουστικά φαινόμενα λαμβάνουν χώρα και δημιουργούνται ασύμμετρα ακουστικά κύματα [11]. Στο Σχήμα 1.5 απεικονίζεται η φωτογραφία ενός needle-type υδροφώνου.



Σχήμα 1.5: Φωτογραφία ενός ενδεικτικού needle-type υδροφώνου [53].

1.2.4 Υδρόφωνα μεμβράνης (membrane hydrophones)

Τα υδρόφωνα μεμβράνης (membrane hydrophones) διαθέτουν πολύ μεγάλο ενεργό αισθητήριο όργανο και το κόστος παρασκευής τους είναι υψηλό. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαγνωστικές εφαρμογές, καθώς δύνανται να χαρακτηρίσουν ευρυζωνικά, σύντομα παλμικά υπερηχητικά σήματα που απαντώνται στον τομέα των ιατρικών εξετάσεων και έχουν ομαλή απόκριση συχνότητας. Λεπτά υμένα πιεζοηλεκτρικών υλικών (συνήθως από φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) με μέσο όρο πάχους 10-30 μm είναι ευρέως διαδεδομένα από τις αρχές της δεκαετίας του

1980 και λειτουργούν ως μέσο λήψης για την κατασκευή των υδροφώνων υψηλής ευαισθησίας [41].

Ταυτόχρονα, αυτά τα υδρόφωνα είναι λιγότερο κατάλληλα για τη μέτρηση συνεχών ακουστικών σημάτων μεγάλου παλμού, καθώς η πιθανότητα σχηματισμού καμπτικών στάσιμων κυμάτων στη μεμβράνη είναι μεγάλη και μπορεί να επηρεάσουν τις μετρήσεις [5]. Στο Σχήμα 1.6 απεικονίζεται η φωτογραφία ενός ενδεικτικού υδροφώνου μεμβράνης.



Σχήμα 1.6: Φωτογραφία ενός ενδεικτικού υδροφώνου μεμβράνης [55].

1.2.5 Υδρόφωνα κάψουλας

Τα υδρόφωνα κάψουλας ονομάζονται οι μορφομετατροπείς σφαιρικού κελύφους, οι οποίοι προσφέρουν υψηλή χωρητικότητα ισχύος και απόκριση τάσης και αποτελούνται από έναν πιεζοηλεκτρικό δίσκο, ο οποίος τοποθετείται ανάμεσα σε δύο μεταλλικά καπάκια σε σχήμα κυμβάλου. Χάρη στην αναστρεψιμότητα του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου, μπορούν να λειτουργήσουν και ως ενεργητικοί (πομποί), αλλά και ως παθητικοί (υδρόφωνα) υποβρύχιοι μορφομετατροπείς [56]. Συγκριτικά με το μικρό μέγεθός τους, τα υδρόφωνα κάψουλας έχουν χαμηλή συχνότητα συντονισμού, η οποία μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί αλλάζοντας το υλικό, ή τις διαστάσεις του καλύμματος, γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερος επωφελή.

Οι ακουστικές τους ιδιότητες ποικίλλουν ανάλογα με τις διαστάσεις και το υλικό από το οποίο αποτελούνται τα μεταλλικά κύμβαλα, ακόμα και αν έχουν τις ίδιες

διαστάσεις με το πιεζοηλεκτρικό αισθητήριο υλικό που χρησιμοποιείται. Η ακουστική πίεση που προέρχεται από μία εξωτερική πηγή κατευθύνεται προς το υδρόφωνο κάψουλας και παραμορφώνει το μεταλλικό περίβλημα του υδροφώνου, με αποτέλεσμα την εφαρμογή τάσεων στον πιεζοηλεκτρικό δίσκο. Έτσι, το μεταλλικό περίβλημα λειτουργεί ως μηχανικός μορφομετατροπέας, ο οποίος μετατρέπει και ενισχύει την αρχικά υφιστάμενη δύναμη στην αξονική διεύθυνση του πιεζοηλεκτρικού υλικού σε ακτινική δύναμη και λόγω του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου, ο πιεζοηλεκτρικός δίσκος μετατρέπει αυτήν τη μηχανική τάση σε ηλεκτρική. Συνεπώς, όλες αυτές οι διαδικασίες συμβάλλουν στην ύπαρξη υψηλής ευαισθησίας αυτών των υδροφώνων [57-58]. Ένα ενδεικτικό υδρόφωνο κάψουλας απεικονίζεται στο Σχήμα 1.7 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.7: Ενδεικτικό υδρόφωνο κάψουλας [59].

1.2.6 Χωρητικά υδρόφωνα

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα υδρόφωνα που χρησιμοποιούν χωρητικούς αισθητήρες, οι οποίοι παρέχουν υψηλή ακρίβεια και σταθερότητα στις ακουστικές μετρήσεις που χρησιμοποιούνται [2]. Ένας χωρητικός αισθητήρας πίεσης (Capacitive Pressure Sensor – CPS) είναι μία συσκευή, η οποία αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια που έχουν τοποθετηθεί εκατέρωθεν ενός μαλακού διηλεκτρικού υλικού και μετατρέπει τα ερεθίσματα πίεσης σε σήματα χωρητικότητας [60].

Ωστόσο, ενώ οι χωρητικοί αισθητήρες παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως είναι η σταθερότητα της απόκρισής τους, ή η απλή δομή τους και θεωρούνταν ως μία πολλά υποσχόμενη επιλογή για ευέλικτη ανίχνευση πίεσης με υψηλή απόδοση, εντούτοις, τυχάνει να παρουσιάζουν χαμηλή ευαισθησία και ανάλυση σε κύματα που λαμβάνουν χώρα σε μικρές συχνότητες ή κορεσμένη απόκριση σε υψηλές συχνότητες. Ένας συμβατικός αισθητήρας CPS συνήθως χρησιμοποιεί μία διηλεκτρική μεμβράνη που είναι ασυμπίεστη και ιξωδοελαστική, με αποτέλεσμα η τελική συσκευή να παρουσιάζει χαμηλή ευαισθησία και χαμηλή ταχύτητα απόκρισης [60].

1.3 Ταξινόμηση υδροφώνων σύμφωνα με το εύρος συχνοτήτων

Ανάλογα με το εύρος συχνοτήτων, το οποίο κυμαίνεται από Hz έως μερικά MHz, στο οποίο προορίζεται η λειτουργία και την εφαρμογή που χρησιμοποιούνται, οι υποβρύχιοι ακουστικοί μορφομετατροπείς χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [61]. Αυτά που αναπτύχθηκαν για υποηχητικές εφαρμογές και δύνανται να μετράνε ακουστικά σήματα έως κάποιες εκατοντάδες Hz, αυτά που προορίζονται για υπερηχητικές εφαρμογές και δύνανται να μετράνε ακουστικά σήματα μέχρι κάποια MHz και τέλος, τα υδρόφωνα χαμηλών συχνοτήτων, των οποίων το εύρος συχνοτήτων λειτουργίας τους κυμαίνεται από λίγες δεκάδες Hz έως μερικά kHz [11].

1.3.1 Υπερηχητικά υδρόφωνα (Ultrasonic Hydrophones)

Τα υπερηχητικά υδρόφωνα αναφέρονται στους μορφομετατροπείς που λειτουργούν σε συχνότητα μεγαλύτερη των 15 MHz. Τα υδρόφωνα που λειτουργούν για τη λήψη ακουστικών σημάτων στο εύρος συχνοτήτων από 1 MHz έως 100 MHz απαντώνται συχνά σε ιατρικές και διαγνωστικές εφαρμογές. Η διάμετρος των αισθητήριων στοιχείων στα περισσότερα εμπορικά υδρόφωνα είναι περίπου 500 μm . Τα αισθητήρια στοιχεία με αυτήν τη διάμετρο, αδυνατούν να λάβουν σωστές μετρήσεις σε συχνότητες μικρότερες των 3 MHz, εξαιτίας των φαινομένων ανάκλασης, περίθλασης των υπερηχητικών κυμάτων, τα οποία λαμβάνουν χώρα στην άκρη του υδρόφωνου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ευαισθησία τους και τα τελικά αποτελέσματα να μην είναι ακριβή. Όσο το εύρος συχνοτήτων που τίθεται από μελέτη αυξάνεται, τόσο οι απαιτήσεις των υδρόφωνων για τη σωστή λειτουργία τους γίνεται

πιο δύσκολο να ικανοποιηθούν [11], [62]. Επιπλέον, εξαιτίας της μη-γραμμικής διάδοσης των ακουστικών κυμάτων, για τη μέτρηση μη-γραμμικά παραμορφωμένων υπερηχητικών παλμών, συνίσταται το εύρος συχνοτήτων των υδροφώνων να βρίσκεται από λιγότερο από ± 6 dB στο εύρος συχνοτήτων έως περισσότερο από 8 φορές της ακουστικής συχνότητας στην οποία λειτουργεί [11], [54].

Επιπροσθέτως, βασική προϋπόθεση αυτών των υδροφώνων, εκτός από την υψηλή ευαισθησία, είναι η σταθερότητα όσον αφορά στην ακουστική απόκριση σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα υδρόφωνα τύπου βελόνας, μεμβράνης και οπτικής ίνας, με διάμετρο 125 μm , έχουν κατασκευαστεί και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαντώνται σε αυτό το εύρος συχνοτήτων [63].

Ωστόσο, τα υδρόφωνα αυτά, παρά το υψηλό τους κόστος, έχουν χαμηλή ευαισθησία και περιορίζονται στη μέτρηση προσωρινά σταθερών σημάτων που μπορούν να υπολογιστούν κατά μέσο όρο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επίσης, εν αντιθέσει με τα πιεζοηλεκτρικά υδρόφωνα, τα υδρόφωνα οπτικής ίνας είναι πολύ ευαίσθητα στη θερμοκρασία, η οποία συνήθως προβλέπεται στις υπερηχητικές εφαρμογές [64],[11].

1.3.2 Υποηχητικά υδρόφωνα (Infrasonic hydrophones)

Τα υποηχητικά υδρόφωνα λειτουργούν στις συχνότητες μικρότερες από 20 Hz. Το συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων απαντάται σε εφαρμογές, όπως στη μελέτη των θορύβων της Γης και των ωκεανών, της φυσικής και τεχνογενούς σεισμικότητας, της αλληλεπίδρασης μεταξύ της λιθόσφαιρας και της υδρόσφαιρας, όπου το εύρος συχνοτήτων λειτουργίας είναι αρκετά μικρό [11].

Δεδομένου ότι τα σεισμικά, υδροακουστικά και υποηχητικά (Seismic, hydroacoustic, and infrasonic - SHI) κύματα εκπέμπονται από μία πληθώρα ακουστικών, τόσο φυσικών, όσο και ανθρωπογενών πηγών, είναι ζωτικής σημασίας ο εντοπισμός και η καταγραφή τέτοιων κυμάτων, έτσι ώστε να παρακολουθούνται ακραία φαινόμενα, όπως είναι οι σεισμοί, ή οι εκρήξεις ηφαιστείων [65].

1.3.3 Υδρόφωνα χαμηλών συχνοτήτων (Low-Frequency hydrophones)

Τα ακουστικά κύματα χαμηλής συχνότητας που αντιστοιχούν σε εύρος συχνοτήτων χαμηλότερο των 10 kHz για υποβρύχιες εφαρμογές παρουσιάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως είναι η σχετικά μεγάλη διάδοση, οι χαμηλές παρεμβολές και η ισχυρή διεισδυτική ισχύ. Κατά συνέπεια, χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως είναι η έγκαιρη προειδοποίηση φυσικών καταστροφών και ο εντοπισμός υποβρύχιων στόχων για στρατιωτικούς σκοπούς [66]. Ενδιαφέρον για την ανάπτυξη υδροφώνων χαμηλής συχνότητας εμφανίζεται επίσης στον αριθμό των αναφερόμενων συσκευών λόγω της αδυναμίας στη μείωση της ακουστικής ανάλυσης που προκύπτει όταν η συχνότητα του ακουστικού πεδίου μειώνεται [67]. Γενικά, στα μη-οπτικά υδρόφωνα που λειτουργούν στις χαμηλές συχνότητες, το σχετικά μεγάλο μέγεθος τους, αν και αυξάνεται το βάρος, ωφελεί την αύξηση της ευαισθησίας τους, αυξάνει την αντίσταση εξόδου, η οποία με τη σειρά της μειώνει τη συχνότητα αποκοπής και το SNR, βελτιώνει την κατευθυντικότητα και το καθιστά πιο ευαίσθητο στην επιτάχυνση [68-69].

Επιπλέον, επειδή στα υδρόφωνα χαμηλών συχνοτήτων συνήθως δε συνηθίζεται η χρήση προενισχυτή, ή buffer σύνθετης αντίστασης, δεν υπάρχει επιπλέον θόρυβος σε αυτές τις συσκευές. Συνεπώς, ο καθορισμός της μέτρησης της μικρότερης δυνατής πίεσης θορύβου που μπορεί να εντοπιστεί, δηλαδή η ισοδύναμη πίεση θορύβου (Noise Equivalent Pressure - NEP), εξαρτάται κυρίως από την ευαισθησία του ίδιου του υδροφώνου και το επίπεδο του θορύβου που προσθέτει το σύστημα συλλογής δεδομένων (Data Acquisition - DAQ) εντοπίζεται μετά τη συλλογή και την ανάλυση των ακουστικών δεδομένων [11].

Τα εμπορικά υδρόφωνα χαμηλής συχνότητας συνήθως είναι needle type, ή membrane type. Το μέγεθος του αισθητήριου στοιχείων των membrane type υδροφώνων κυμαίνεται από 0.2 mm έως 0.6 mm, ή μεγαλύτερο. Είθισται να παρουσιάζουν ομοιόμορφη συχνοτική απόκριση και μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Όσον αφορά στα needle type υδρόφωνα, το μέγεθος του αισθητήριου στοιχείου τους κυμαίνεται από 40 μm μέχρι μερικά χιλιοστά. Αυτά τα υδρόφωνα είναι πιο οικονομικά

σε σχέση με τα υδρόφωνα μεμβράνης με συγκρίσιμες διαστάσεις αισθητήριου στοιχείου και παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ύπαρξης της άκαμπτης απόληξης στο πιεζοηλεκτρικό τους στοιχείο, η οποία ανακλά τα ηχητικά κύματα πίσω μέσω αυτού (του στοιχείου), τα αναγκάζει να ξαναπεράσουν στο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και να λάβει χώρα δεύτερη μέτρηση, με αποτέλεσμα να ενισχύεται ουσιαστικά το σήμα και να επιτρέπεται η ανίχνευση μικρότερων ακουστικών κυμάτων πιο αποτελεσματικά σε σχέση με τα υδρόφωνα μεμβράνης του ίδιου μεγέθους. Αυτή η διπλή μέτρηση αυξάνει το ανιχνευόμενο σήμα, κάνοντας το υδρόφωνο πιο ευαίσθητο [11].

1.4 Μέγεθος ενεργού στοιχείου

Το μέγεθος του ενεργού στοιχείου ενός παθητικού υδροφώνου παίζει κυρίαρχο ρόλο στην ορθή λειτουργία του υδροφώνου. Όταν οι φυσικές διαστάσεις του υδροφώνου είναι μικρότερες από το ακουστικό μήκος κύματος του ήχου που μελετάται, το υδρόφωνο λειτουργεί σαν σημειακός δέκτης [62]. Επιπλέον, σε πολλές εφαρμογές τους, όπως παραδείγματος χάριν είναι το υπερηχογράφημα, απαιτούνται υδρόφωνα μικρού μεγέθους για να παρέχουν τα απαραίτητα χαρακτηριστικά και να ικανοποιήσουν τις ανάγκες του χρήστη. Στην αντίθετη περίπτωση όπου σε μία σειρά υδροφώνων χρησιμοποιηθούν υδρόφωνα μεγάλου μεγέθους, δεν μπορεί να εγγυηθεί η σταθερότητα και η ορθή λήψη των λαμβανόμενων ακουστικών κυμάτων [70]. Ωστόσο, αν η διάμετρος του αισθητήριου οργάνου μειωθεί κάτω από 1 mm, η χωρητική συνιστώσα της εμπέδησης εξόδου του υδροφώνου θα μειωθεί, ενώ η χωρητικότητα των εξαρτημάτων του θα παραμένει σταθερή και, γι' αυτό 'το λόγο, πολύ συχνά καθίσταται υπεύθυνο για τη μη-ορθή λειτουργία του υδροφώνου [71]. Συνοψίζοντας λοιπόν, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του αισθητήριου οργάνου ενός υδροφώνου, τόσο περισσότερο βελτιώνεται η ευαισθησία του [11].

1.5 Ευαισθησία

Η ακουστική απόκριση, γνωστή και ευαισθησία των υδροφώνων αντανακλά στην ικανότητά του να μετατρέπει την ακουστική πίεση των προσπιπτόντων κυμάτων σε

τάση εξόδου, ως συνάρτηση συχνότητας και αντιστοιχεί στην ενεργό τάση (V_{rms}) ανοιχτού κυκλώματος που δημιουργείται στα άκρα του μορφομετατροπέα όταν ένα επίπεδο κύμα πίεσης $1 \mu Pa$ προσπίπτει σε αυτόν [72]. Είναι ευκόλως εννοούμενο ότι η υψηλή ευαισθησία τους στη ζώνη συχνοτήτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν είναι υψίστης σημασίας για την επιτυχή ανίχνευση ακόμα και αδύναμων ακουστικών σημάτων. Είθισται, στην υποβρύχια ακουστική, να εκφράζεται η ευαισθησία των υδροφώνων σε dB ($1 \text{ dB} = 1 \text{ V/Pa}$), αντί για mV / MPa , η οποία είναι η απλούστερη γραμμική μονάδα που χρησιμοποιείται σε υψηλές συχνότητες. Θεωρητικά, μπορεί επίσης να οριστεί ως το rms ρεύμα βραχυκυκλώματος που δημιουργείται, με μονάδα μέτρησης το $A/\mu Pa$, αν και αυτή η προσέγγιση εφαρμόζεται ελάχιστα στην πράξη [73].

Αξίζει να σημειωθεί ότι το $1 \text{ V} / \text{Pa}$ θεωρείται ως επίπεδο αναφοράς. Για πολυδιάστατα υδρόφωνα, ορίζεται μία ευαισθησία για κάθε διάσταση. Μία ισορροπημένη ευαισθησία σε περισσότερους από έναν άξονες, συνήθως οδηγεί και σε καλύτερη επεξεργασία σήματος [74]. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των υδροφώνων είναι η ευαισθησία τάσης ελεύθερου πεδίου (Free-Field Voltage Sensitivity-FFVS), η οποία ορίζεται ως η ενεργός τάση (root mean square Voltage - V_{rms}) η οποία μετράται από τους ακροδέκτες εξόδου ανοιχτού κυκλώματος του υδροφώνου συναρτήσει της πίεσης εισόδου ίσης με $1 \mu Pa$ [47], [75] .

Η ευαισθησία των υδροφώνων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τα υλικά που το αποτελούν, οι φυσικές του διαστάσεις, ο μηχανισμός μορφομετατροπής που χρησιμοποιεί ο εκάστοτε αισθητήρας που χρησιμοποιείται, ακόμα και ηλεκτρικές παράμετροι. Γενικά, τα υδρόφωνα που αποτελούνται από πιεζοηλεκτρικά υλικά συνήθως έχουν υψηλές τιμές αντίστασης (R) και χωρητικότητας (C) μεταξύ των ακροδεκτών των υδροφώνων. Αυτό συμβαίνει γιατί αν η αντίστασή τους είναι χαμηλή, η τάση ανοιχτού κυκλώματος των υδροφώνων μειώνει την ευαισθησία τους [76].

1.6 Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Το 1880 οι αδερφοί Jacques και Pierre Curie ανακάλυψαν ότι ορισμένα υλικά όπως ο χαλαζίας, το κράμα μολύβδου- ζirkονίου-τιτανίου (PZT) ή το τιτανικό βάριο

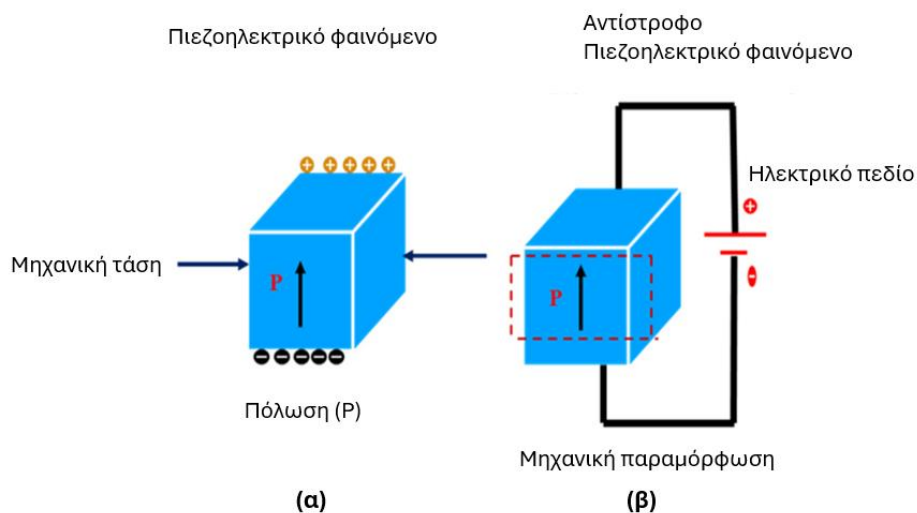
(BaTiO₃) πολώνονται όταν τους επιβάλλεται μηχανική τάση. Στα Σχήματα 1.8 και 1.9 απεικονίζεται το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και το αντίστροφό του, δείχνοντας τον τρόπο με τον οποίο επιδρά η επιβολή μηχανικής τάσης, ή ενός ηλεκτρικού πεδίου σε έναν πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο. Σύμφωνα με αυτό, η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται ανάμεσα στις δύο επιφάνειες του κρυστάλλου είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας των επιφανειακών φορτίων λόγω της επιβαλλόμενης τάσης. Οι ίδιοι κρύσταλλοι παραμορφώνονται μηχανικά όταν ασκείται σε αυτούς ηλεκτρικό πεδίο (αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο). Αξίζει να σημειωθεί πως η διεύθυνση της μηχανικής παραμόρφωσης (συστολή ή διαστολή) εξαρτάται από τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου, δηλαδή από την πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται πιεζοηλεκτρισμός [77].

Τα δύο φαινόμενα (το άμεσο και το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο) μπορούν να εκφραστούν μέσω των εξισώσεων που ακολουθούν:

$$S_i = S_{ij}^E T_j + d_{ki} E_k \quad (1.1)$$

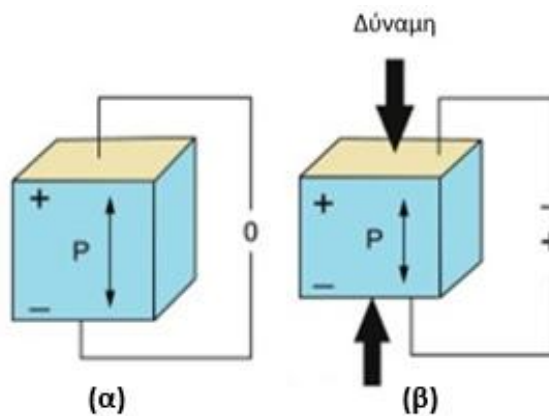
$$D_i = \varepsilon_{ik}^T E_k + d_{ij} T_j \quad (1.2)$$

Στις εξισώσεις (1.1) και (1.2) οι δείκτες i, j και k υποδηλώνουν το μαγνητικό πεδίο στις τρεις διαστάσεις, και ως T και S συμβολίζονται οι τανυστές μηχανικής τάσης και παραμόρφωσης, οι οποίοι έχουν δημιουργηθεί από τα ηλεκτρομηχανικά φαινόμενα. Τα E και D αντιπροσωπεύουν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και το διανυσματικό ηλεκτρικό εκτόπισμα, αντίστοιχα. Η παράμετρος d είναι ο πιεζοηλεκτρικός συντελεστής παραμόρφωσης, ενώ το SE είναι η ελαστική συμμόρφωση σε σταθερό ηλεκτρικό πεδίο (E) και το eT είναι η διηλεκτρική σταθερά ή η σχετική επιτρεπτότητα. Οι συντελεστές της πιεζοηλεκτρικότητας συμβολίζονται με διπλούς δείκτες (για παράδειγμα, d_{33}), όπου ο πρώτος δείκτης δηλώνει το παραγόμενο φορτίο ή το ηλεκτρικό πεδίο της παρεχόμενης τάσης και ο δεύτερος δείκτης δηλώνει την κατεύθυνση της παραμόρφωσης/μηχανικής τάσης [78].



Σχήμα 1.8: (α) Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, (β) Αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.

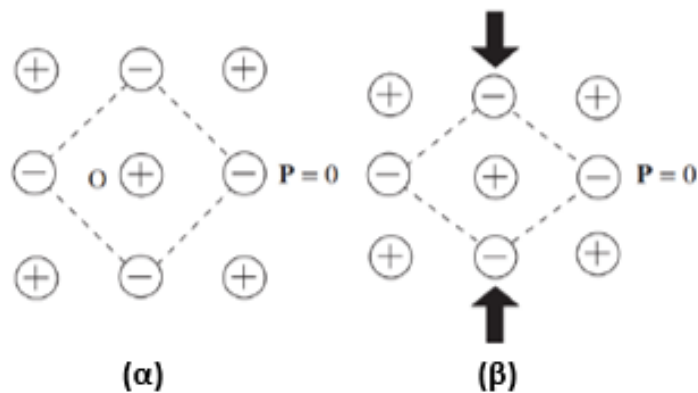
Στην κατηγορία των πιεζοηλεκτρικών υλικών ανήκουν βιοϋλικά, όπως είναι τα κόκκαλα, το κολλαγόνο και οι τένοντες, κρύσταλλοι, όπως είναι το αλάτι Rochelle, ο χαλαζίας, το τιτανικό βάριο, ή το PZT και μερικά πολυμερή, όπως είναι το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και το PVDF [78].



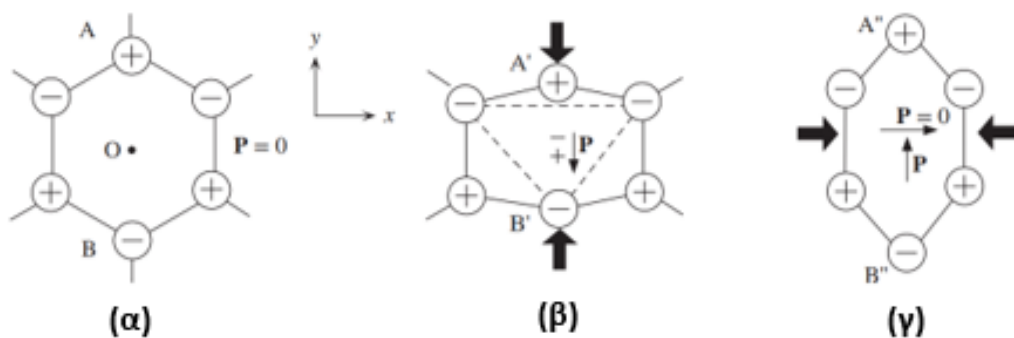
Σχήμα 1.9: (α) Πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος χωρίς εφαρμοζόμενη μηχανική τάση ή ηλεκτρικό πεδίο, (β) Παραμόρφωση κρυστάλλου εξαιτίας εφαρμοζόμενης μηχανικής τάσης που επάγει πόλωση στον κρύσταλλο και δημιουργεί επιφανειακά φορτία.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου αποτελεί η ύπαρξη συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής χωρίς κέντρο συμμετρίας, έτσι ώστε η επιβολή μηχανικής τάσης στη μοναδιαία κυψελίδα να οδηγεί στη μετατόπιση

των κέντρων μάζας των θετικών και των αρνητικών φορτίων και τη δημιουργία πόλωσης στον κρύσταλλο (Σχήματα 1.10 και 1.11).



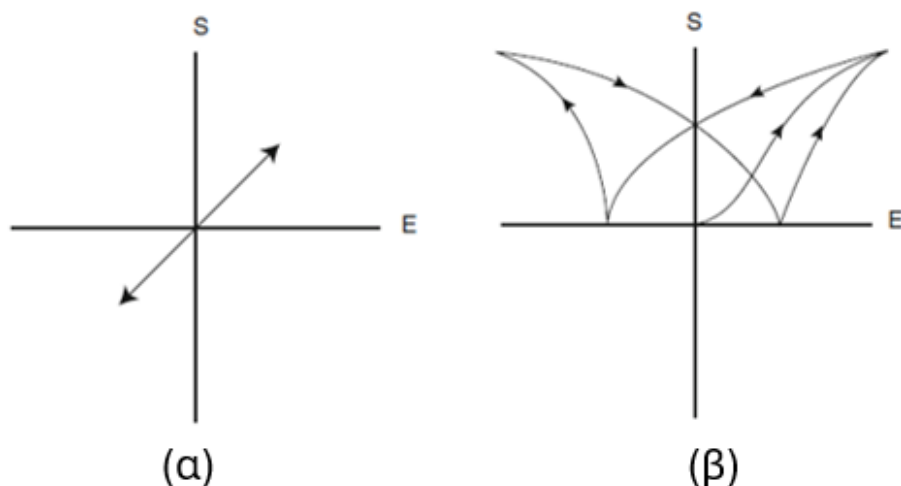
Σχήμα 1.10: Κυβική μοναδιαία συμμετρίας με κέντρο συμμετρίας. (α) Το κέντρο μάζας των θετικών ιόντων βρίσκεται στο ίδιο σημείο με το κέντρο μάζας των αρνητικών ιόντων απουσία εφαρμοζόμενης δύναμης. (β) Παρουσία εφαρμοζόμενης τάσης η πόλωση του κρυστάλλου παραμένει μηδενική [77].



Σχήμα 1.11: Εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα χωρίς κέντρο συμμετρίας. (α) Το κέντρο μάζας των θετικών ιόντων βρίσκεται στο ίδιο σημείο με το κέντρο μάζας των αρνητικών ιόντων απουσία εφαρμοζόμενης δύναμης. (β) Με την εφαρμογή μηχανικής τάσης στη διεύθυνση y δημιουργείται μία διπολική ροπή P παράλληλα με την διεύθυνση y εξαιτίας της μετατόπισης των θετικών και των αρνητικών κέντρων μάζας. (γ) Η εφαρμογή μίας μηχανικής τάσης στη διεύθυνση x δημιουργεί μία διπολική ροπή P στη διεύθυνση y [77].

Σε αυτό το σημείο θα ήταν ωφέλιμο να γίνει ο διαχωρισμός μεταξύ του φαινομένου ηλεκτροσυστολής και του πιεζοηλεκτρισμού. Ο πιεζοηλεκτρισμός εμφανίζει μία γραμμική σχέση μεταξύ της μηχανικής καταπόνησης και του ηλεκτρικού

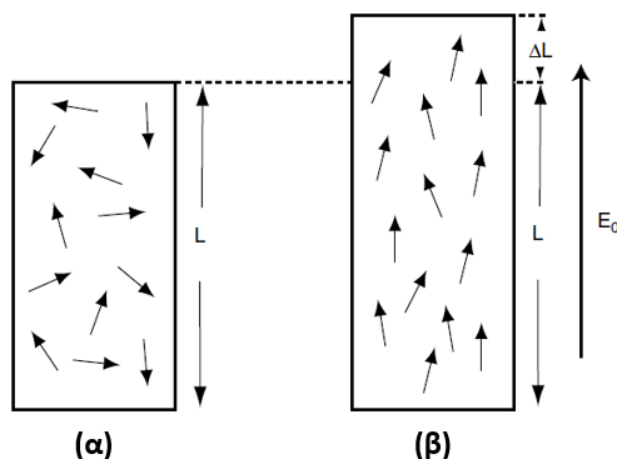
πεδίου, ενώ η ηλεκτροσυστολή εμφανίζει μη-γραμμική σχέση μεταξύ των δύο αυτών μεταβλητών όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά μεγάλο. Η προέλευση αυτής της μη-γραμμικότητας, ή τουλάχιστον εν μέρει, οφείλεται στην ασθενή ηλεκτροδιάσπαση που συμβαίνει σε όλα τα υλικά και μεγεθύνεται όταν το ηλεκτρικό πεδίο εντός του οποίου τοποθετούνται είναι αρκετά υψηλό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12 που ακολουθεί [24].



Σχήμα 1.12: Διάγραμμα μηχανικής τάσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου για (α) πιεζοηλεκτρικά και (β) ηλεκτροσυστολικά υλικά [24].

Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση που ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα κατά μήκος μίας ράβδου πιεζοηλεκτρικού υλικού προς μία κατεύθυνση, η μπάρα θα παραμορφωθεί και θα επεκταθεί, ενώ στην περίπτωση που ασκηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση, η μπάρα θα συμπυκνωθεί. Αυτό το φαινόμενο, δηλαδή η μηχανική παραμόρφωση του κρυστάλλου και κατ' επέκτασιν του υλικού εξαιτίας ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, αποτελεί τον ορισμό του αντιστρόφου πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Τα πολυκρυσταλλικά πιεζοηλεκτρικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από τυχαία προσανατολισμένους πιεζοηλεκτρικούς κρυσταλλίτες, δεν εμφανίζουν μακροσκοπικά το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, καθώς οι επιδράσεις στους επιμέρους κρυσταλλίτες ακυρώνονται και συνεπώς δεν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στους μορφομετατροπείς.

Το φαινόμενο της ηλεκτροσυστολής λαμβάνει χώρα σε όλα τα διηλεκτρικά υλικά (στερεά, υγρά και αέρια), αλλά το αποτέλεσμα που επιφέρει χρησιμεύει σε σιδηροηλεκτρικά υλικά που περιέχουν περιοχές προσανατολισμένων ηλεκτρικών διπόλων. Σε αυτά τα υλικά, ένα εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο ευθυγραμμίζει τους τομείς και προκαλεί σημαντικές μεταβολές στις διαστάσεις τους. Μία μπάρα που εμφανίζει το φαινόμενο της ηλεκτροσυστολής, στις περισσότερες περιπτώσεις επιμηκύνεται όταν το ηλεκτρικό πεδίο ασκείται παράλληλα με το μήκος της, ανεξαρτήτως της κατεύθυνσης του πεδίου. Κατά συνέπεια, η μηχανική απόκριση είναι μη-γραμμική, καθώς δεν είναι ευθέως ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται στο υλικό. Για να επιτευχθεί γραμμική απόκριση σε ένα εφαρμοσμένο εναλλασσόμενο πεδίο κίνησης, πρέπει πρώτα να εφαρμοστεί ένα πολύ μεγαλύτερο ηλεκτρικό πεδίο με σταθερή πόλωση [24]. Το πεδίο πόλωσης δημιουργεί έναν πολικό άξονα συμμετρίας και προκαλεί μια σταθερή μετατόπιση κατά μήκος αυτού του άξονα. Στη συνέχεια, ένα εναλλασσόμενο πεδίο κίνησης προκαλεί μια μεταβολή του συνολικού πεδίου που συνοδεύεται από μια εναλλασσόμενη μετατόπιση γύρω από τη σταθερή μετατόπιση. Το αποτέλεσμα που προκύπτει αντιστοιχεί σε μία σχεδόν γραμμική μηχανική απόκριση συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου πεδίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.13.



Σχήμα 1.13: Σχηματική απεικόνιση των διπόλων ενός σιδηροηλεκτρικού, ηλεκτροσυστολικού υλικού (α) χωρίς και (β) με την ύπαρξη ενός ισχυρού, σταθερού ηλεκτρικού πεδίου E_0 [24].

1.7 Αισθητήρια Στοιχεία

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η χρήση ακουστικών αισθητήρων είναι ευρέως διαδεδομένη σε ιατρικές, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές εφαρμογές και βασίζονται κυρίως στο φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού. Γι' αυτό το λόγο, επιλέγονται συχνά υλικά τα οποία διαθέτουν κατάλληλη δομή για να μπορεί να λάβει χώρα το εν λόγω φαινόμενο [79]. Στην παρούσα ενότητα αναφέρονται τα πιο βασικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους ακουστικούς αισθητήρες.

1.7.1 PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$)

Η ανάπτυξη μονοκρυσταλλών πιεζοηλεκτρικών υλικών συγκέντρωσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον τομέα των φερροηλεκτρικών υλικών, δηλαδή των υλικών που έχουν μεγάλη παραμένουσα μαγνήτιση, ακόμα και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [77]. Η μελέτη και η μακροχρόνια και εντατική έρευνα εδραίωσε αυτήν την ανακάλυψη στον τομέα των υλικών. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι η ένωση PbZrO_3 δεν εμφανίζει πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες και ο τιτανικός μόλυβδος PbTiO_3 παρουσιάζει περιορισμένο ενδιαφέρον ως πιεζοηλεκτρικό υλικό. Ωστόσο, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το στερεό διάλυμα των δύο αυτών υλικών $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, κοινώς το PZT, εμφανίζει αξιοσημείωτες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες, υψηλό σημείο Curie, μεγάλη πόλωση και σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, γι' αυτό και χρησιμοποιείται ευρέως στην επιστήμη, την ιατρική, τις μεταφορές, τις επικοινωνίες και τη βιομηχανία. Το PZT είναι διαθέσιμο συνήθως σε πολυκρυσταλλική μορφή, σε λεπτά υμένα και σε μονοκρυσταλλικό υλικό, αν και η βιβλιογραφία που αφορούν στην τελευταία είναι δυστυχώς περιορισμένη. Έχουν γίνει προσπάθειες ανάπτυξης μονοκρυσταλλού PZT πιεζοηλεκτρικού υλικού, ωστόσο, το αντικείμενο αυτό παραμένει μία τεράστια πρόκληση στον τομέα των φερροηλεκτρικών υλικών [80], [80], [81].

Τα παραδοσιακά μονοκρυσταλλικά υλικά συχνά παρουσιάζουν μειονεκτήματα που περιορίζουν τη χρήση τους σε κάποιο βαθμό. Παραδείγματος χάριν, ως επί το πλείστον, οι πιεζοηλεκτρικές τους ιδιότητες είναι ασθενείς και συχνά έχουν χαμηλή μηχανική αντοχή. Επίσης κάποια από αυτά είναι πολύ ευαίσθητα όταν εκτίθενται σε

περιβάλλον υγρασίας και το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο μπορούν να λειτουργήσουν είναι περιορισμένο.

Σε αντίθεση με αυτά τα υλικά, τα πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, όπως είναι το BaTiO_3 και το PZT, παρουσιάζουν υψηλές πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες (υψηλή ηλεκτρομηχανική σύζευξη). Είναι μηχανικά ισχυρά υλικά, σκληρά, χημικά αδρανή και δεν επηρεάζονται από την υγρασία. Κατά συνέπεια, είναι διαθέσιμα στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται ευρέως ως αισθητήρες σε ευφυή συστήματα και διατάξεις [82].

1.7.2 Άνθρακας C

Ανάμεσα στις νέες μορφές αδρανούς άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία νανοδομημένων υλικών με ενδιαφέρουσες δομικές, ηλεκτρονικές, οπτικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλούς τομείς [83]. Η ανάπτυξη των διαδικασιών δημιουργίας διατεταγμένων συστοιχιών νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs) σε διάφορα υποστρώματα φαίνεται να είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα επιτεύγματα της τρέχουσας νανοτεχνολογίας. Ισχυρές αλληλεπιδράσεις Van der Waals λαμβάνουν χώρα στους μεμονωμένους σωλήνες σε αυτές τις συστοιχίες και μπορούν να επηρεαστούν σημαντικά από εξωτερικά μόρια που απορροφώνται στα κενά μεταξύ των σωλήνων της συστοιχίας. Χάρη σε αυτήν την ιδιότητα, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως νανοαισθητήρες λήψης σημάτων σε ακουστικές εφαρμογές, συνήθως για την ανίχνευση πτητικών χημικών ουσιών [84-85].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναπτύσσονται με ένα μόνο τοίχωμα επιφανειακά διατεταγμένων ατόμων άνθρακα και ομόκεντρα πολλαπλά τοιχώματα επιφανειακά διατεταγμένων ατόμων άνθρακα. Οι βασικότερες τεχνικές ανάπτυξής τους είναι η τεχνική Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Chemical Vapour Deposition – CVD), η Laser Ablation, η τεχνική Arc Discharge και η πυρόλυση [83].

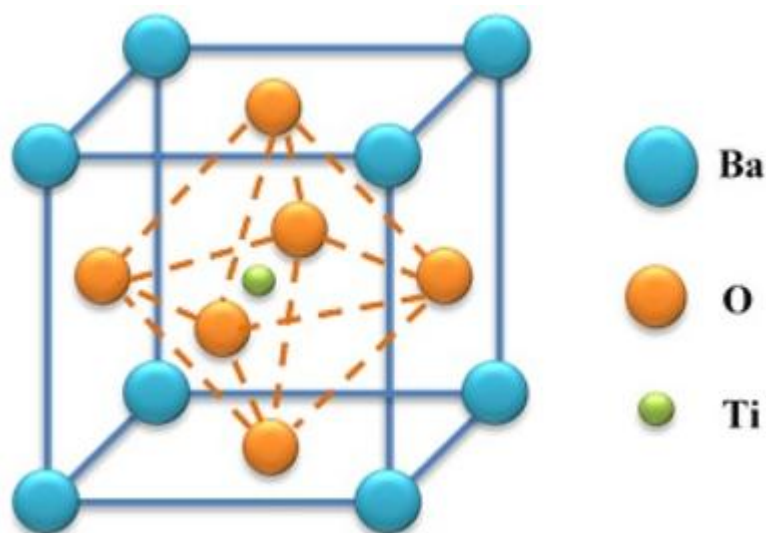
1.7.3 Τιτανικό βάριο (BaTiO_3)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χρήση του κράματος μολύβδου-τιτανίου-ζirkονίου [$\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT)] ως πιεζοηλεκτρικό αισθητήριο όργανο είναι ευρέως δεδομένη χάρις στην υψηλή ευαισθησία και εγκυρότητα των αποτελεσμάτων στις εφαρμογές που χρησιμοποιείται [86]. Ωστόσο, η τοξικότητά του τόσο στο περιβάλλον όσο και τον άνθρωπο οδήγησε τους επιστήμονες να στραφούν στη μελέτη και ανάπτυξη άλλων πιεζοηλεκτρικών υλικών, απαλλαγμένα από μόλυβδο με παρόμοιες ιδιότητες [87-89]. Γι' αυτό το λόγο, τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί σε εναλλακτικά κεραμικά υλικά που παρουσιάζουν παρόμοιες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μορφομετατροπείς. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας των υλικών είναι το τιτανικό βάριο, η ανάπτυξη του οποίου αποτελεί και σημαντικό αντικείμενο της παρούσης διατριβής.

Το τιτανικό βάριο (BaTiO_3) ήταν το πρώτο πολυκρυσταλλικό κεραμικό υλικό που διαπιστώθηκε ότι διαθέτει σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες. Στη δεκαετία του 1950 θεωρήθηκε κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως πιεζοηλεκτρικός μορφομετατροπέας. Την ίδια περίοδο όμως, διαπιστώθηκε πως το PZT έχει καλύτερες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες και υψηλότερη θερμοκρασία Curie (κρίσιμη θερμοκρασία των υλικών υπεράνω της οποίας χάνονται οι σιδηροηλεκτρικές του ιδιότητες και το υλικό μετατρέπεται σε παραηλεκτρικό, δηλαδή έχει την ικανότητα να αντιδρά σε μια επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, αλλά δεν διατηρεί μια μόνιμη ηλεκτρική πολικότητα στην απουσία αυτής) [77], [86]. Γι' αυτό το λόγο δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη διατάξεων βασισμένων στο PZT και παραμελήθηκε η έρευνα και η μελέτη του τιτανικού βαρίου μέχρι το 2009 όταν οι Liu και Ren επανέφεραν στο προσκήνιο τα προτερήματά του και έκτοτε η έρευνα και η μελέτη που αφορούν στην ανάπτυξή του απασχολεί το επιστημονικό ενδιαφέρον μέχρι και σήμερα [90-91].

Από επιστημονικής απόψεως, τα υλικά που αποτελούνται εν μέρει, ή εξ' ολοκλήρου από τιτανικό βάριο εμφανίζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς από τα διαγράμματα φάσης μπορεί να διαπιστωθεί η αλλαγή φάσης του υλικού σε

σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, καθιστώντας τα ελκυστικά σε μηχανισμούς ανίχνευσης με υψηλή πιεζοηλεκτρική ευαισθησία [86]. Το τιτανικό βάριο είναι μία ανόργανη χημική ένωση, η κρυσταλλική δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 1.14 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.14: Η περοβσκιτική δομή του BaTiO₃ [92].

Μερικές έρευνες τόσο στο τιτανικό βάριο, όσο και σε αντίστοιχα πιεζοηλεκτρικά υλικά όπως το PZT, υποδεικνύουν ότι η κίνηση των τειχών των τομέων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα που καθορίζει τις διηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών [93]. Επιπλέον, παράγοντες όπως είναι η συμμετρία του κρυστάλλου, οι ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος, ή η θερμοκρασία που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες των υλικών, μπορούν να επηρεαστούν από ηλεκτρικά πεδία υψηλού συνεχούς ρεύματος, όπου η μεταγωγή τομέα είναι κορεσμένη, ηλεκτρικά πεδία εναλλασσόμενου ρεύματος υψηλής συχνότητας όπου η κίνηση των τειχών των τομέων δεν μπορούν να ακολουθήσουν το εναλλασσόμενο πεδίο, ή αν οι συνθήκες μέτρησης λαμβάνουν χώρα σε κρυογενείς θερμοκρασίες, όπου η κίνηση των τειχών των τομέων είναι θερμικά παγωμένη [86]. Προκειμένου να ενισχυθούν οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του παραχθέντος υλικού, συχνά δίνεται έμφαση στη μικροδομή του, καθώς παίζει καθοριστικό ρόλο. Κατ' αρχάς, το μέγεθος των κόκκων, το οποίο μπορεί να

προσαρμοστεί ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων σκόνης, ή τις συνθήκες έψησης, επιδρά άμεσα στις διηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές ιδιότητές του [94-96].

Η βελτιστοποίηση του μεγέθους των κόκκων συχνά οδηγεί στην αύξηση των ηλεκτρομηχανικών ιδιοτήτων μικρού και μεγάλου σήματος, την αύξηση της σχετικής διαπερατότητας, τη μείωση της θερμοκρασία Curie σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των μεγεθών αυτών που διαθέτουν τα υλικά όταν δεν έχει δοθεί προσοχή στο μέγεθος των κόκκων του υλικού.

1.7.3.1 $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ (BST)

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για βελτίωση των ήδη υπάρχοντων υλικών οδήγησε μεγάλο πλήθος ερευνών στη μελέτη σύνθεσης και ανάπτυξης κεραμικών πιεζοηλεκτρικών υλικών μεταβλητής σύνθεσης. Ένα υλικό που ανήκει σε αυτήν την κατηγορία είναι το $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ (BST), το οποίο είναι ένα στερεό διάλυμα αποτελούμενο από τιτανικό βάριο και τιτανικό στρόντιο. Τα δύο αυτά υλικά παρουσιάζουν υψηλό επιστημονικό ενδιαφέρον, χάρις στην υψηλή διηλεκτρική σταθερά, τις μικρές διηλεκτρικές απώλειες. Όπως και το τιτανικό βάριο, έτσι και το BST, διαθέτει πιεζοηλεκτρικές, φερροηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες, γι' αυτό και χρησιμοποιείται ευρέως σε μορφομετατροπείς και πιεζοηλεκτρικούς αισθητήρες [97].

1.7.4 PVDF (Polyvinylidene Fluoride)

Οι πολυμερικοί πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες θεωρούνται από τους πιο ξεχωριστούς τύπους υλικών, χάρις την υψηλή τους ευαισθησία. Παρ' όλα αυτά, τα περισσότερα από αυτά τα υλικά παρουσιάζουν μειονεκτήματα επειδή απαιτείται πόλωση υψηλής τάσης που συνεπάγεται μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας και αύξηση του κόστους παρασκευής τους [79].

Το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) αρχικά μελετήθηκε από τον Kawai και χρησιμοποιείται κυρίως σε στρατιωτικές, βιομηχανικές και ιατρικές εφαρμογές. Είναι ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό, με εξαιρετικές ιδιότητες όσον αφορά στη χημική του αντοχή, την υψηλή θερμική σταθερότητα, τη χαμηλή διαπερατότητα, τη χαμηλή ακουστική

αντίσταση, την ανθεκτικότητα στην υγρασία και τη δυνατότητα σχηματισμού μεμβράνης και μπορεί να παράξει τάση από 10 έως 25 φορές υψηλότερη από τα πιεζοκεραμικά υλικά για την ίδια πίεση. Τα υμένια αποτελούμενα από το υλικό αυτό, χρησιμοποιούνται από ερευνητές για τη μέτρηση δονήσεων στον τομέα των φορητών ιατρικών ανιχνεύσεων και την παρακολούθηση της δομικής υγείας [98].

Το PVDF συντίθεται με προσθετικό πολυμερισμό του μονομερούς $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ και εμφανίζει τις φάσεις α, β και γ. Η φάση α είναι μη πιεζοηλεκτρική. Οι φάσεις β και γ δεν είναι κοινές. Η μορφή της φάσης β, η οποία έχει μια καθαρή διπολική ροπή που δείχνει από το ηλεκτροαρνητικό φθόριο προς το ηλεκτροθετικό υδρογόνο, παράγει μια καθαρή διπολική ροπή σχεδόν κάθετη προς την αλυσίδα του πολυμερούς. Οι ομάδες ελαττωμάτων "κεφαλή με κεφαλή" και "ουρά με ουρά" είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό της φάσης β και συνεπώς για τις πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες. Οι αισθητήρες που βασίζονται σε φιλμ PVDF είναι ελκυστικοί λόγω της υψηλής ευαισθησίας και του χαμηλού κόστους τους [99]. Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο στους αισθητήρες που αποτελούνται από πιεζοηλεκτρικά υμένια, όπως το PVDF είναι ιδιαίτερος εμφανές και παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία.

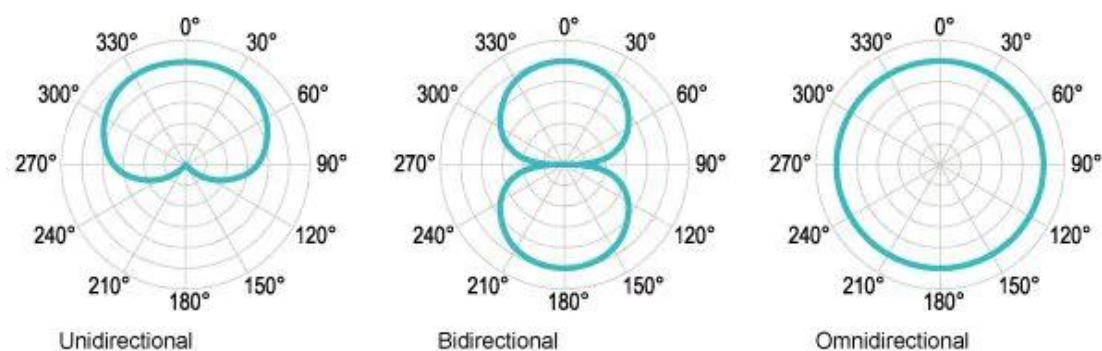
Στα πλεονεκτήματα τους ανήκει η ταχύτατη απόκριση που παρέχουν και το γεγονός ότι δεν απαιτούν εκτεταμένη επεξεργασία σήματος. Οι αισθητήρες PVDF χρησιμοποιούνται πιο συχνά για τη μέτρηση των τάσεων που εφαρμόζονται στην κατεύθυνση του πάχους των αισθητήρων. Ωστόσο, αυτό απαιτεί οι αισθητήρες να βρίσκονται στην πορεία του φορτίου, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει ζημιά στον αισθητήρα ή να επηρεάσει την απόκριση του συστήματος [100]. Οι συγκεκριμένοι αισθητήρες χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών συχνοτήτων (της τάξεως των μερικών MHz).

1.8 Είδη υδροφώνων

Είναι γεγονός ότι όλες οι πηγές ήχου έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά (π.χ. όσον αφορά στην κυματομορφή τους, ή τη συχνότητα συντονισμού). Βάσει αυτού, τα υδρόφωνα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα υδρόφωνα πίεσης και τα

υδρόφωνα ταχύτητας. Το διάφραγμα των υδροφώνων πίεσης έχουν μία επιφάνεια εκτεθειμένη στην πηγή του ήχου, με αποτέλεσμα η έξοδός του να αντιστοιχεί στην εκάστοτε στιγμιαία ηχητική πίεση των εκπεμπόμενων ηχητικών κυμάτων. Όσον αφορά στα υδρόφωνα ταχύτητας, η επίδραση του ηχητικού κύματος αντιστοιχεί στη διαφορά του ηχητικού σήματος που χτυπά την έμπροσθεν και την όπισθεν πλευρά του διαφράγματος. Το ηλεκτρικό σήμα εξόδου σε αυτήν την περίπτωση αντιστοιχεί στη στιγμιαία ταχύτητα των σωματιδίων των εκπεμπόμενων ηχητικών κυμάτων.

Ένας άλλος τρόπος διάκρισης των υδροφώνων έγκειται στην ικανότητά τους να διακρίνουν την ακριβή κατεύθυνση της πηγής του εκπεμπόμενου ήχου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.15, οι τρεις βασικές κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται είναι τα πανκατευθυντικά (omnidirectional), τα αμφίδρομα (bidirectional) και τα μονοκατευθυντικά (unidirectional) υδρόφωνα, τα οποία περιγράφονται στην παρούσα ενότητα [101].



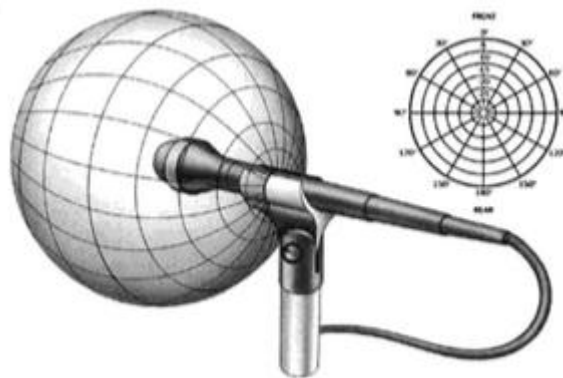
Σχήμα 1.15: Είδη κατευθυντικότητας των υδροφώνων [102].

1.8.1 Πανκατευθυντικά υδρόφωνα (omnidirectional hydrophones)

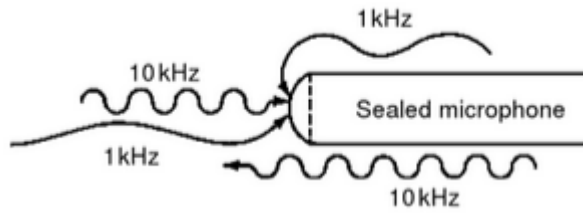
Η πανκατευθυντική απόκριση των υδροφώνων οφείλεται στο γεγονός ότι μόνο η έμπροσθεν πλευρά του διαφράγματός τους είναι εκτεθειμένη στην πηγή του ήχου (Σχήμα 1.16). Συνεπώς, όταν τα ηχητικά κύματα χτυπούν ταυτόχρονα και τις δύο πλευρές του υδροφώνου το φαινόμενο της αποσβετικής συμβολής δεν λαμβάνει χώρα. Γι' αυτό το λόγο εμφανίζουν μία επίπεδη και ομαλή ακουστική απόκριση σε όλο το

ακουστικό φάσμα. Επιπροσθέτως, όσο πιο χαμηλή είναι η ευαισθησία του υδροφώνου τόσο πιο χαμηλό είναι το SNR.

Τα πανκατευθυντικά υδρόφωνα μπορούν να γίνουν μονοκατευθυντικά εάν η διάμετρός τους ισούται με το μήκος κύματος της συχνότητας που πρόκειται να ανιχνεύσουν. Με άλλα λόγια, τα πανκατευθυντικά υδρόφωνα που πρόκειται να ανιχνεύσουν τις υψηλές συχνότητες πρέπει να έχουν τη μικρότερη δυνατή διάμετρο. Το φαινόμενο το οποίο επιτρέπει στα κύματα να κάμπτονται γύρω από ένα αντικείμενο ονομάζεται περίθλαση και λαμβάνει χώρα όταν το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου ηχητικού κύματος είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του αντικειμένου. Στο Σχήμα 1.17 απεικονίζεται η ακουστική απόκριση ενός πανκατευθυντικού ακουστικού μορφομετατροπέα.



Σχήμα 1.16: Ακουστική κατευθυντικότητα ενός ακουστικού μορφομετατροπέα [101].



Σχήμα 1.17: Κατευθυντικότητα υψηλής συχνότητας ενός ακουστικού μορφομετατροπέα [101].

Όσο η τιμή του μήκος κύματος πλησιάζει το μέγεθος του αισθητήριου οργάνου, το κύμα δεν μπορεί να καμφθεί γύρω από το υλικό με αποτέλεσμα να το διασχίζει. Οι διαφορετικές αποκρίσεις ξεκινούν να αποκλίνουν στη συχνότητα στην οποία η διάμετρος D του διαφράγματος του υδροφώνου αντιστοιχεί περίπου στο $1/10$ του μήκους κύματος (λ) της εκπεμπόμενης συχνότητας, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$D = \frac{\lambda}{10} \quad (1.3)$$

Η συχνότητα f στην οποία ξεκινάει να αποκλίνει η απόκριση δίνεται από τη σχέση:

$$f = \frac{v}{10 \cdot D} \quad (1.4)$$

όπου v : η ταχύτητα του ήχου (m/sec)

Δεδομένου ότι τα πανκατευθυντικά υδρόφωνα είθισται να είναι σφαιρικά, η ακουστική απόκριση των δύο πλευρών του διαφράγματος είναι 1:1, με αποτέλεσμα η ευαισθησία και η ακουστική απόκριση του υδροφώνου να είναι ομοιόμορφη από οποιαδήποτε κατεύθυνση εκπέμπεται το ακουστικό σήμα. Τέλος, τα πανκατευθυντικά υδρόφωνα δεν παθαίνουν μηχανικό σοκ, διότι η έξοδος όλων των συχνοτήτων είναι σχετικά μεγάλη και κατά συνέπεια το διάφραγμα μπορεί να αποτελείται από δύσκαμπτο υλικό [101].

1.8.2 Αμφίδρομα υδρόφωνα (bidirectional hydrophones)

Ως αμφίδρομα υδρόφωνα ορίζονται τα υδρόφωνα που λαμβάνουν ήχους εξίσου από την έμπροσθεν και την όπισθεν πλευρά του αισθητήριου οργάνου, ενώ δεν λαμβάνουν καθόλου από τα πλαϊνά τμήματά του και κατά συνέπεια η τυχαία ενεργειακή απόδοσή τους είναι 33% και ο θόρυβος του περιβάλλοντος θα είναι 67% χαμηλότερη από την αντίστοιχη ενός πανκατευθυντικού υδροφώνου [101]. Στο Σχήμα 1.18 απεικονίζεται η ακουστική απόκριση ενός αμφίδρομου ακουστικού μορφομετατροπέα.

Η αυξημένη κατευθυντική ικανότητα αυτών των υδροφώνων αυξάνει τις πληροφορίες που λαμβάνει ο χρήστης κατά 1.7 φορές περισσότερο σε συνεχές πεδίο σε σχέση με αυτή που θα λάμβανε με τη χρήση ενός πανκατευθυντικού.

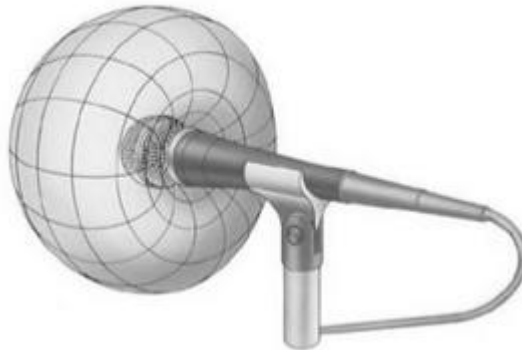


Σχήμα 1.18: Κατευθυντικότητα υψηλής συχνότητας ενός αμφίδρομου ακουστικού μορφομετατροπέα [101].

1.8.3 Μονοκατευθυντικά υδρόφωνα (unidirectional hydrophones)

Τα μονοκατευθυντικά (συχνά αναφερόμενα και ως καρδιοειδή) υδρόφωνα έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία όταν το ακουστικό κύμα εισέρχεται από την έμπροσθεν πλευρά του ακουστικού αισθητήριου οργάνου σε σχέση με τις υπόλοιπες κατευθύνσεις κατά 20-30 dB. Αυτά τα υδρόφωνα παρουσιάζουν μεγαλύτερο ακουστικό κέρδος, λιγότερο θόρυβο περιβάλλοντος και έχουν τη δυνατότητα να διαχωρίζουν τις πηγές ακουστικών

κυμάτων [101]. Ένας μονοκατευθυντικός ακουστικός μορφομετατροπέας απεικονίζεται στο Σχήμα 1.19.



Σχήμα 1.19: Κατευθυντικότητα ενός μονοκατευθυντικού ακουστικού μορφομετατροπέα [101].

1.9 Βασικές αρχές διακρίβωσης υδροφώνων

Η πιο βασική παράμετρος λειτουργίας ενός ακουστικού μορφομετατροπέα είναι η απόκριση λήψης και η απόκριση εκπομπής ακουστικών σημάτων. Στην περίπτωση των παθητικών διατάξεων, όπως είναι τα υδρόφωνα, σημασία έχει μόνο η πρώτη παράμετρος και αυτό ορίζεται ως ευαισθησία της ακουστικής διάταξης. Η ευαισθησία των μικροφώνων χρησιμοποιείται από τους επιστήμονες ως ένδειξη της καλής λειτουργίας του. Η παρακολούθηση της ευαισθησίας των μικροφώνων με την πάροδο του χρόνου τυπικά είναι η καλύτερη ένδειξη σταθερότητας του μικροφώνου, καθώς με αυτόν τον τρόπο μπορεί να επαληθευθεί η συχνотική απόκριση και να αυξηθεί η ακρίβεια των μετρήσεων. Δυστυχώς, συχνά οι μηχανικοί βασίζονται στη βαθμονόμηση απόκρισης συχνότητας μικροφώνου που δίνεται σε εξωτερικά εργαστήρια ως τη μοναδική πηγή διόρθωσης. Ωστόσο, είναι ζωτικής σημασίας η δυνατότητα επαλήθευσης της ακουστικής απόκρισης προκειμένου να αυξηθεί η ακρίβεια των ακουστικών μετρήσεων [103].

Σε γενικές γραμμές, οι πιο βασικές παράμετροι για την εξακρίβωση της σωστής λειτουργίας ενός ακουστικού μορφομετατροπέα είναι η απόκριση της λήψης και της εκπομπής ακουστικών σημάτων. Στην περίπτωση που ο μορφομετατροπέας λειτουργεί

παθητικά, μόνο η πρώτη παράμετρος λαμβάνεται υπ' όψιν. Η αναπαράσταση της απόκρισης σε σχέση με τη συχνότητα, γνωστή ως «καμπύλη απόκρισης συχνότητας», περιγράφει με ακρίβεια τη συμπεριφορά του ακουστικού μορφομετατροπέα στο επιθυμητό εύρος συχνοτήτων, είναι χαρακτηριστική και εξαιρετικά σημαντική.

Η διαδικασία κατά την οποία μετράται η απόκριση της συχνότητας ονομάζεται διακρίβωση (calibration). Για τη διεξαγωγή της απαιτείται μία ηλεκτρονική, ή ψηφιακή διάταξη ηλεκτροακουστικής μέτρησης και μετάδοσης και στην περίπτωση των υποβρύχιων μορφομετατροπέων, απαραίτητη είναι και η ύπαρξη ενός υδάτινου χώρου εντός του οποίου θα λαμβάνει χώρα η ακουστική μετάδοση. Τέτοιοι χώροι θα μπορούσε να είναι μία δεξαμενή (εφόσον η διακρίβωση λαμβάνει χώρα σε εργαστηριακές συνθήκες), ή μία λίμνη, εφόσον καθίσταται δυνατή η λήψη των πειραμάτων σε εξωτερικές συνθήκες. Η διαδικασία διακρίβωσης υποδηλώνει τη δυνατότητα μέτρησης της απόκρισης τάσης σε "ελεύθερο πεδίο", δηλαδή τη λειτουργία της ακουστικής διάταξης μέσα σε ένα ομοιογενές μέσο, χωρίς ανακλάσεις και εξωτερικές πηγές θορύβου. Πρακτικά, αυτό είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρως, καθώς οι δεξαμενές έχουν περιορισμένο μέγεθος, και στο περιβάλλον μιας λίμνης ενδέχεται να δημιουργηθούν ανακλάσεις (από τον βυθό ή την επιφάνεια) και θόρυβοι (από πανίδα ή ανθρώπινη δραστηριότητα). Συνεπώς, το ελεύθερο πεδίο μπορεί μόνο να προσεγγιστεί, χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως είναι η ανηχοϊκή μόνωση των δεξαμενών, η μέτρηση με παλμούς περιορισμένης χρονικής διάρκειας για την απόρριψη των ανακλάσεων και η αφαίρεση της επίδρασής τους με τεχνικές επεξεργασίας δεδομένων [104].

Οι μέθοδοι διακρίβωσης χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις πρωτεύουσες (απόλυτες) και τις δευτερεύουσες. Η κύρια διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι οι πρωτεύουσες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διακρίβωση των υδροφώνων από την αρχή, ενώ οι δευτερεύουσες μέθοδοι απαιτούν τη χρήση ενός υδροφώνου (πομπού), το οποίο θα πρέπει να είναι ήδη διακριβωμένο μέσω των πρωτευουσών μεθόδων. Ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη διακρίβωση μέσω των πρωτευουσών μεθόδων έχει αρκετά υψηλό κόστος, η ίδια η διαδικασία απαιτεί πολύ χρόνο για να υλοποιηθεί και οι πιθανές πηγές σφαλμάτων είναι ιδιαιτέρως αυξημένες,

που οφείλονται κυρίως στις συνθήκες που λαμβάνουν χώρα τα πειράματα (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση του νερού), σε ηλεκτρονικά σφάλματα, σε ακουστικά σφάλματα (ανακλάσεις και διασπορά), κ.ά.

Εν αντιθέσει με τις πρωτεύουσες μεθόδους, οι δευτερεύουσες χαρακτηρίζονται από απλότητα στην υλοποίηση, είναι πιο οικονομικές, πιο γρήγορες και τα ποσοστά σφαλμάτων είναι μικρότερα. Ωστόσο, η ακρίβειά τους δεν μπορεί να ξεπεράσει αυτή των πρωτευουσών μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί. Πρακτικά, οι περισσότερες διακρίβώσεις των υδροφώνων γίνονται χρησιμοποιώντας δευτερεύουσες μεθόδους και λαμβάνουν χώρα σε πιστοποιημένα εργαστήρια που διαθέτουν υδρόφωνα διακριβωμένα με πρωτεύουσα μέθοδο. Σε αυτήν την ενότητα θα αναφερθούν οι σημαντικότερες μέθοδοι διακρίβωσης.

1.9.1 Πρωτεύουσες Μέθοδοι

i) Διακρίβωση αμοιβαιότητας (Reciprocity)

Σήμερα, η πιο δημοφιλής υλοποίηση του υποβρύχιου ακουστικού προτύπου διεκπεραιώνεται μέσω της μεθόδου διακρίβωσης αμοιβαιότητας σε ελεύθερο πεδίο [105]. Η βασική αρχή της αμοιβαιότητας εφαρμόστηκε στην ηλεκτροακουστική από τον Schottky το 1926, ενώ οι MacLean και Cook τη χρησιμοποίησαν για ως μέσο διακρίβωσης υδροφώνων το 1940 και 1941. Ωστόσο, για υδρόφωνα που αποκρίνονται σε συχνότητες κάτω από 2 kHz, αυτή η μέθοδος απαιτεί οι μετρήσεις να λάβουν χώρα σε μεγάλο όγκο νερού, όπως παραδείγματος χάριν είναι μία λίμνη ή μία δεξαμενή, γεγονός που αυξάνει κατά πολύ το κόστος διακρίβωσης [106-107].

Η διακρίβωση αμοιβαιότητας βασίζεται στην ηλεκτρομηχανική αμοιβαιότητα (J) των περισσότερων μορφομετατροπών. Αυτή η αμοιβαιότητα σημαίνει ότι ο λόγος J ($V \cdot A / Pa^2$) της ευαισθησίας λήψης (M) προς την ευαισθησία εκπομπής (S) παραμένει σταθερός για μια συγκεκριμένη συχνότητα, σύμφωνα με τη σχέση:

$$J(f) = \frac{M}{S} \quad (1.5)$$

Η τεχνική αυτή λαμβάνει χώρα σε ελεύθερο πεδίο και απαιτείται η χρήση τριών συνολικά μορφομετατροπέων, όπως φαίνονται στα Σχήματα 1.20 και 1.21, ένας εκ των οποίων χρησιμοποιείται αποκλειστικά ως πομπός (P), ο δεύτερος αποκλειστικά ως παθητικό υδρόφωνο (H) και ο τρίτος εκτελεί και τις δύο προαναφερθείσες λειτουργίες (T). Απαραίτητη προϋπόθεση που πρέπει να πληρείται είναι η ιδιότητα της αμοιβαιότητας να ισχύει στον τρίτο μορφομετατροπέα, σύμφωνα με τη σχέση:

$$J_T = \frac{M_T}{S_T} \quad (1.6)$$

Στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας πρέπει να μετρηθεί η τάση του ελεύθερου πεδίου του μορφομετατροπέα H που προκλήθηκε λόγω της διέγερσής του από τον μορφομετατροπέα P, σύμφωνα με τη σχέση:

$$V_{PH} = M_H \cdot P_P \quad (1.7)$$

Όπου ως M_H ορίζεται η ευαισθησία του μορφομετατροπέα H και ως P_P ορίζεται η πίεση που προκαλείται από τον μορφομετατροπέα P, η οποία για μία μεταξύ τους απόσταση d_1 θα ισούται με:

$$P_P = i_p \cdot s_P \cdot \frac{d_0}{d_1} \quad (1.8)$$

όπου το i_p αντιστοιχεί στο ρεύμα διέγερσης, το s_P αντιστοιχεί στην απόκριση ρεύματος εκπομπής του P και το d_0 στην απόσταση αναφοράς (συνήθως 1 μέτρο).

Από τις εξισώσεις 1.7 και 1.8, προκύπτει η εξίσωση:

$$V_{PH} = M_H \cdot i_p \cdot s_P \cdot \frac{d_0}{d_1} \quad (1.9)$$

Στο δεύτερο στάδιο μετράται η τάση του μορφομετατροπέα T που έχει διεγερθεί από τον μορφομετατροπέα P, βάσει της σχέσης που δίνεται από την εξίσωση 1.6 και η

τάση του μορφοτροπέα H που έχει διεγερθεί από τον μορφομετατροπέα T, βάσει των εξισώσεων που ακολουθούν:

$$V_{PH} = M_H \cdot i_p \cdot s_p \cdot \frac{d_0}{d_1} \quad (1.10)$$

$$V_{TH} = M_H \cdot i_T \cdot s_T \cdot \frac{d_0}{d_1} \quad (1.11)$$

Από τις δύο τελευταίες εξισώσεις προκύπτει η σχέση:

$$\frac{V_{PH}}{V_{PT}} = \frac{M_H}{M_T} \Rightarrow M_H = M_T \cdot \frac{V_{PH}}{V_{PT}} = J \cdot S_T \cdot \frac{V_{PH}}{V_{PT}} \quad (1.12)$$

Και καταλήγουμε στη σχέση από την οποία μπορούμε να βρούμε την ευαισθησία λήψης του μορφομετατροπέα H, η οποία είναι:

$$M_H = \sqrt{\frac{V_{TH} \cdot V_{PH}}{V_{PT} \cdot i_T} \cdot \frac{d_1}{d_0} \cdot J} \quad (1.13)$$

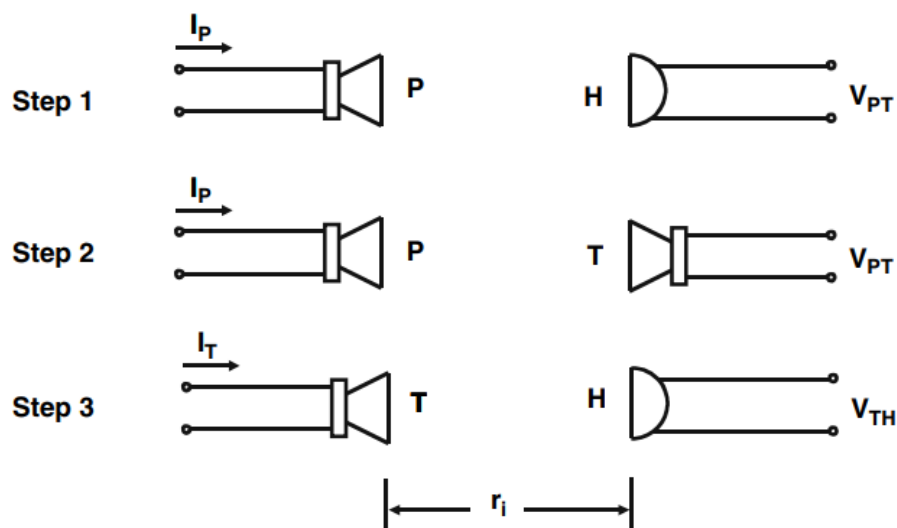
Η παράμετρος αμοιβαιότητας J ισούται με [21]:

$$J = 2 \cdot \frac{d_0}{\rho \cdot f} \quad (1.14)$$

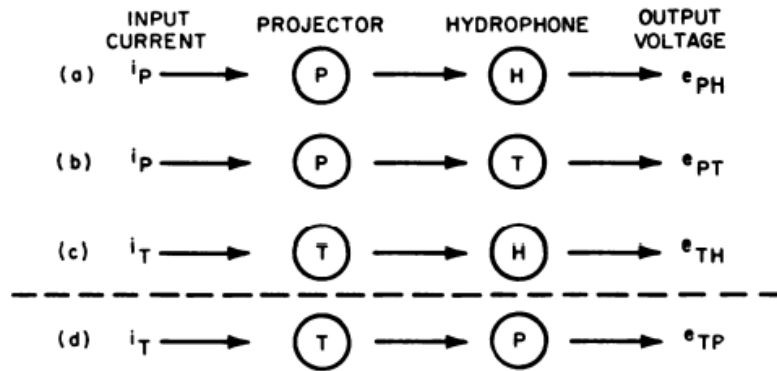
όπου ρ είναι η πυκνότητα του νερού και f είναι η συχνότητα του ακουστικού κύματος. Φτάνοντας σε αυτό το σημείο έχει ολοκληρωθεί η διακρίβωση του μορφομετατροπέα που λειτουργεί ως παθητικό υδρόφωνο και λαμβάνοντας αυτό ως δεδομένο, η διακρίβωση των άλλων δύο μορφομετατροπέων αποτελεί μία απλή διαδικασία.

Υπάρχουν διάφορες εκδοχές αυτής της μεθόδου, που χρησιμοποιούν διαφορετικές γεωμετρικές διατάξεις και βασίζονται, μεταξύ άλλων, σε κυλινδρικά ή επίπεδα κύματα. Η πιο σημαντική από αυτές αποτελεί η διακρίβωση συζεύκτη αμοιβαιότητας (coupler reciprocity) και απεικονίζεται στα Σχήματα 1.22 και 1.23. Ο συζεύκτης είναι ένας μικρός θάλαμος νερού με στιβαρά τοιχώματα, στον οποίο

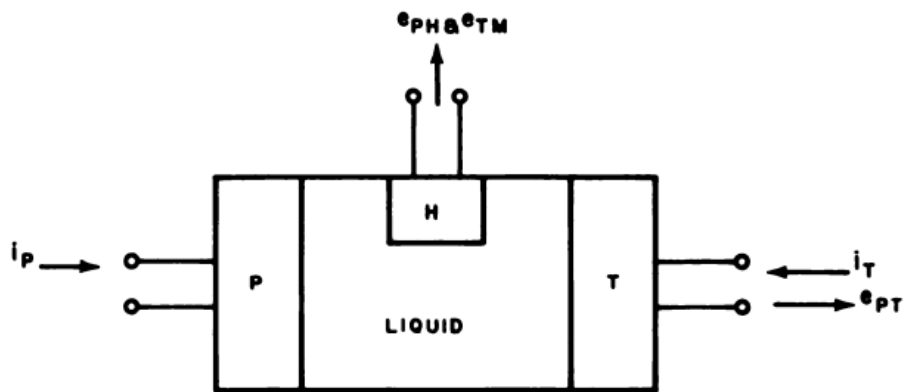
προσαρμόζονται οι μορφομετατροπείς. Το κύριο πλεονέκτημα του συζεύκτη είναι το γεγονός ότι χάρις στο μικρό του μέγεθος, η ακουστική πίεση στο εσωτερικό του ασκείται με ομοιόμορφα και ισούται με την πίεση που παράγεται από τον ακουστικό πομπό [107]. Είναι, λοιπόν, προφανές ότι αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερος χρήσιμη στη διακρίβωση μορφομετατροπέων που λειτουργούν σε πολύ χαμηλές συχνότητες, από δεκάδες μέχρι μερικές εκατοντάδες, ή χιλιάδες Hz, όπου η προσέγγιση του ελεύθερου πεδίου με άλλες τεχνικές και διατάξεις δεν είναι εφικτή. Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί πως δεδομένου ότι η πίεση στο εσωτερικό του είναι ελεγχόμενη, καθίσταται δυνατή η διακρίβωση μορφομετατροπέων σε συνθήκες που προσομοιάζουν μεγάλα θαλάσσια βάθη. Ωστόσο, η κατασκευή μιας τέτοιας διάταξης είναι αρκετά πολύπλοκη διαδικασία και το κόστος της αρκετά υψηλό. Επιπλέον, στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται η δυσκολία πλήρους αφαίρεσης του εσωτερικού αέρα και ο περιορισμός στις διαστάσεις και το σχήμα των μορφομετατροπέων που πρόκειται να διακριβωθούν.



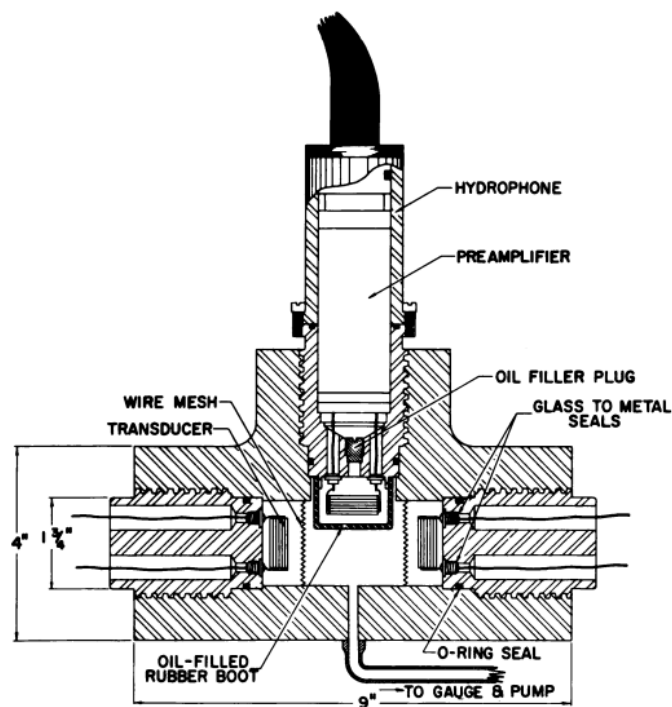
Σχήμα 1.20: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής διακρίβωσης αμοιβαιότητας[108].



Σχήμα 1.21: Η απεικόνιση μίας επιπλέον μέτρησης (d) για την επιβεβαίωση της αμοιβαιότητας του μορφομετατροπέα T [107].



Σχήμα 1.22: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης συζεύκτη αμοιβαιότητας [107].



Σχήμα 1.23: Η τομή ενός συζεύκτη αμοιβαιότητας [107].

ii) Διακρίβωση αυτό-αμοιβαιότητας (self-reciprocity)

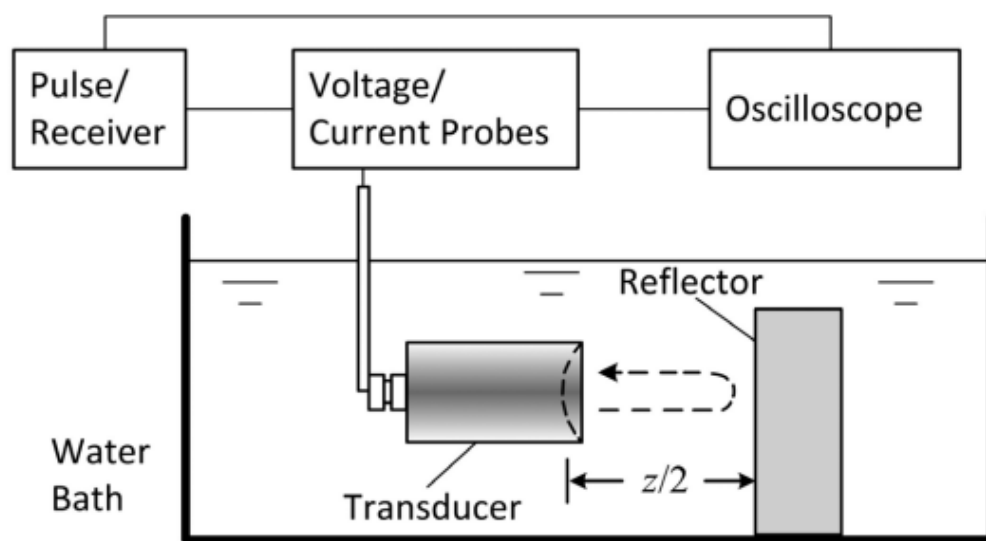
Θεωρητικά, αν από τους τρεις μορφομετροπείς που θα χρησιμοποιούσαμε για τη διεξαγωγή της τεχνικής της διακρίβωσης της αμοιβαιότητας, οι δύο είχαν την ίδια παράμετρο αμοιβαιότητας (J), θα ήταν αναγκαίες μόνο δύο μετρήσεις για την εξακρίβωση των ευαισθησιών τους. Πρακτικά, όμως, δεδομένου ότι είναι αδύνατον να γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι η συνθήκη αυτή (οι παράμετροι αμοιβαιότητας των δύο μορφομετατροπέων είναι ίσες) είναι αληθής, θα ήταν αναγκαία η σύγκρισή τους με έναν τρίτο μορφομετατροπέα, γεγονός που θα οδηγούσε πάλι στη διεξαγωγή της προηγούμενης τεχνικής. Ωστόσο, αν αντί για δύο, χρησιμοποιηθεί μόνο ένας μορφομετατροπέας, τότε σίγουρα η παράμετρος αμοιβαιότητας (J) είναι κοινή, και σε αυτήν την περίπτωση αναφερόμαστε στην τεχνική αυτο-αμοιβαιότητας (self-reciprocity).

Για την τεχνική αυτή, το μόνο που απαιτείται είναι η τοποθέτηση του μορφομετατροπέα αντικριστά σε μία ανακλαστική επιφάνεια, όπως φαίνονται στα

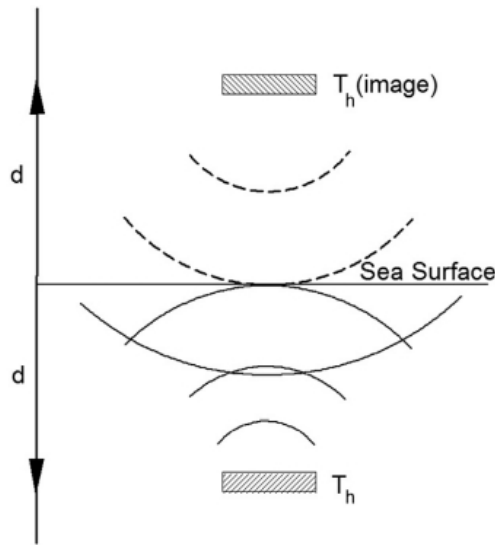
Σχήματα 1.24 και 1.25. Αρχικά, ο μορφομετατροπέας λειτουργεί ως πομπός στέλλοντας χρονικά περιορισμένους παλμούς, οι οποίοι με τη σειρά τους λαμβάνονται από την ανάκλαση μέσω του ίδιου μορφομετατροπέα, που σε αυτήν την περίπτωση λειτουργεί ως υδρόφωνο. Η ευαισθησία λήψης μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης [109]:

$$M_H = \sqrt{\frac{V_{TH}}{i_T} \cdot J} \quad (1.15)$$

όπου i_T είναι το ρεύμα διέγερσης και V_{HT} είναι η τάση που προκαλείται από τη διέγερση του ανακλώμενου σήματος. Απαραίτητη προϋπόθεση αυτής της μεθόδου είναι η αγνόηση των ανεπιθύμητων ανακλάσεων που κατά πάσα πιθανότητα είναι αδύνατον να μην υπάρχουν.



Σχήμα 1.24: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής αυτό-αμοιβαιότητας (self-reciprocity) [110].



Σχήμα 1.25: Η εφαρμογή της τεχνικής αυτό-αμοιβαιότητας στην περίπτωση που η επιφάνεια της θάλασσας χρησιμοποιείται ως ανακλαστική επιφάνεια, χωρίς στη μεγάλη διαφορά ακουστικής αντίστασης μεταξύ των δύο διαφορετικών μέσων διάδοσης (του αέρα και του νερού) [111].

iii) Διακρίβωση πιστονόφωνου (pistonphone)

Η διακρίβωση μέσω ενός πιστονόφωνου αρχικά εφαρμόστηκε στα μικρόφωνα αέρος και έκτοτε ανήκει στην κατηγορία των πρωτεύουσών μεθόδων διακρίβωσης. Το πιστονόφωνο είναι ένας μικρός αεροθάλαμος, που διαθέτει ένα προσαρτισμένο πιστόνι δυναμικού, το οποίο είναι ένα κινούμενο πηνίο (moving coil) και το οποίο κινείται με ελεγχόμενη συχνότητα και έχει γνωστό πλάτος μετατόπισης χ_d σε m. Η μετατόπιση του όγκου (X) μετράται σε m^3 και υπολογίζεται από το γινόμενο του εμβαδού της επιφάνειας (A) σε m^2 του πιστονιού και της μετατόπισης του πιστονιού σε m, σύμφωνα με τη σχέση [107]:

$$X = A \cdot \chi_d \quad (1.16)$$

Χρησιμοποιώντας τα ηλεκτροακουστικά ανάλογα μπορούμε να υπολογίσουμε την πίεση που υπάρχει στο θάλαμο μέσω της σχέσης:

$$p = U \cdot Z_m \quad (1.17)$$

όπου p είναι η πίεση στο θάλαμο, U είναι η ταχύτητα όγκου και Z_m είναι η σύνθετη ακουστική αντίσταση του ακουστικού μέσου.

Για την ταχύτητα του όγκου, ισχύει η σχέση:

$$U = j \cdot \omega \cdot X \quad (1.18)$$

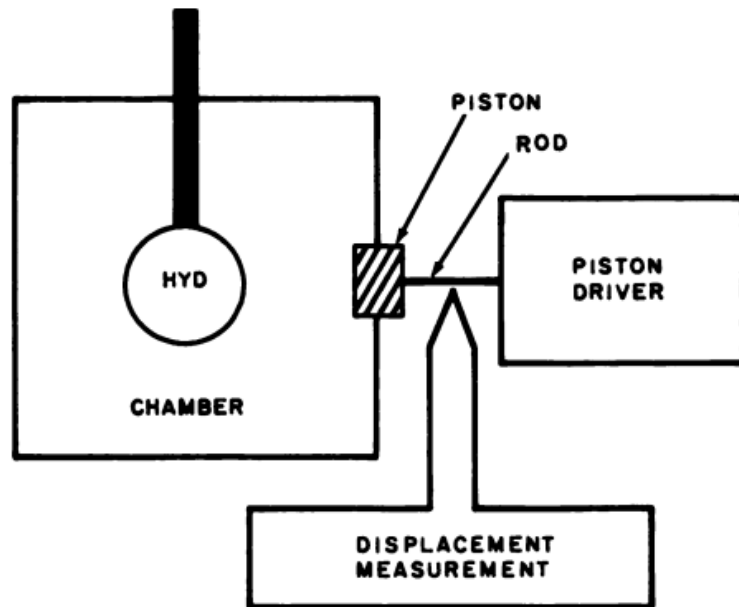
Ενώ η Z_m , που θεωρείται η καθαρή ενδοτικότητα C_m του αέρα, βρίσκεται από τη σχέση:

$$Z_m \approx \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_m} \quad (1.19)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις παραπάνω σχέσεις, η πίεση εντός του θαλάμου μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης:

$$p = \frac{X}{C_m} \quad (1.20)$$

Συνεπώς, εφόσον η πίεση και η απόκριση τάσης λήψης είναι πλέον γνωστά μεγέθη, μπορούμε να υπολογίσουμε την ευαισθησία του υπό μελέτη μορφομετατροπέα. Ωστόσο, εξαιτίας της σημαντικά χαμηλότερης ακουστικής ταχύτητας του αέρα συγκριτικά με την αντίστοιχη του νερού, η μέθοδος αυτή ενδείκνυται μόνο για ιδιαιτέρως χαμηλές συχνότητες, της τάξεως των εκατοντάδων Hz. Μία πιθανή λύση αυτού του προβλήματος θα μπορούσε να αποτελεί μία ελαφρώς τροποποιημένη διάταξη, κατά την οποία ο θάλαμος είναι μερικώς γεμάτος με νερό και το υδρόφωνο βυθισμένο, ενώ παράλληλα το πιστόνι θα εξακολουθεί να λειτουργεί στον αέρα. Παρ' όλα αυτά, αυτή η μέθοδος δε χρησιμοποιείται συχνά για τη διακρίβωση των υδροφώνων, καθώς ο απαραίτητος υπολογισμός της ακουστικής αντίστασης του μέσου είναι μία δύσκολη διαδικασία και προτιμάται να αποφεύγεται. Στο Σχήμα 1.26 που ακολουθεί απεικονίζεται σχηματικά η εν λόγω μέθοδος διακρίβωσης.



Σχήμα 1.26: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου διακρίβωσης πιστοφώνου [107].

iv) Μέθοδος αναίρεσης δύο εκπομπών (Two-projector null method)

Η μέθοδος αναίρεσης δύο εκπομπών βασίζεται στη χρήση δύο ακουστικών πομπών, τον πομπό πηγής (source projector) και τον πομπό αναίρεσης (null projector), οι οποίοι είναι τοποθετημένοι αντικριστά. Το υπό μελέτη υδρόφωνο τοποθετείται κοντά στο διάφραγμα του πομπού αναίρεσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.27. Οι πομποί διεγείρονται με κοινό ταλαντωτή, ενώ το πλάτος και η φάση διέγερσης είναι ελεγχόμενα για τον πομπό αναίρεσης. Οι παράμετροι αυτές πρέπει να ρυθμιστούν με τέτοιο τρόπο, ώστε το διάφραγμα του πομπού αναίρεσης να ακινητοποιείται. Με άλλα λόγια, οι δύο δυνάμεις που θα δέχεται, δηλαδή η ηλεκτρομηχανική δύναμη F από το δικό του σύστημα και η δύναμη που προκαλείται εξαιτίας της πίεσης p του πομπού πηγής, θα πρέπει να είναι ίσου μέτρου και αντίθετης φάσης [112]. Η εξίσωση που συνδέει τη δύναμη F με το πλάτος του διαφράγματος (A) είναι:

$$F = p \cdot A \quad (1.21)$$

Στην πιο συνήθη περίπτωση όπου ο πομπός αναίρεσης είναι δυναμικού τύπου, τότε θα ισχύει:

$$F = B \cdot L \cdot i \quad (1.22)$$

όπου το B αντιστοιχεί στην πυκνότητα ροής του μαγνητικού πεδίου σε T, το L αντιστοιχεί στο μήκος του πηνίου σε m και το i στο ρεύμα διέγερσης σε A. Συνεπώς, θα ισχύει η σχέση:

$$p = \frac{B \cdot L \cdot i}{A} \quad (1.23)$$

Ο λόγος $\frac{B \cdot L}{A}$ είναι σταθερός, δεν εξαρτάται από τη συχνότητα και μπορεί να υπολογιστεί μέσω του λόγου της διαφοράς της υδροστατικής πίεσης εξαιτίας της διέγερσης του εκπομπού αναίρεσης με ένα ρεύμα DC, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{B \cdot L}{A} = \frac{\Delta p_{DC}}{i_{DC}} \quad (1.24)$$

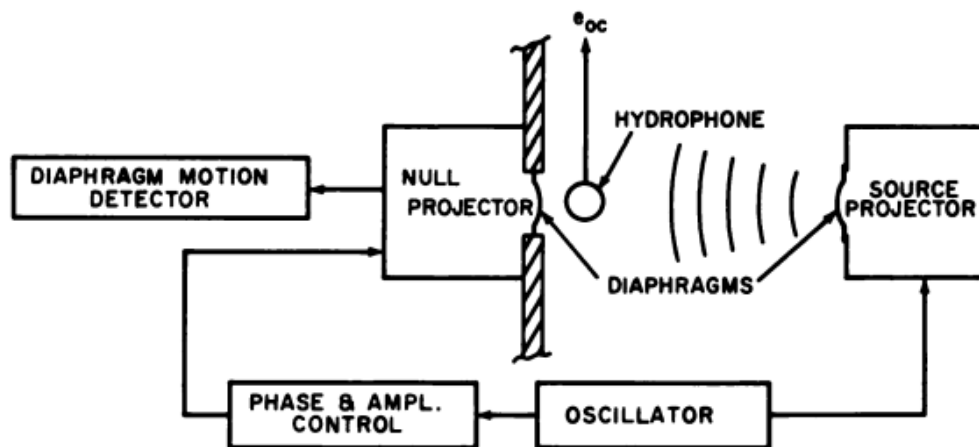
Μετρώντας τη μεταβολή της στάθμης (h) του νερού, μπορεί να υπολογιστεί η διαφορά πίεσης μέσω της σχέσης:

$$\Delta p_{DC} = p \cdot g \cdot h \quad (1.25)$$

όπου το p αντιστοιχεί στην πυκνότητα του νερού σε kg/m^3 και το g στην επιτάχυνση της βαρύτητας, η οποία μετράται σε m/s^2 . Δεδομένου ότι το υδρόφωνο είναι τοποθετημένο κοντά στο διάφραγμα του πομπού αναίρεσης, θα δέχεται την ίδια πίεση με αυτό. Συνεπώς, η ευαισθησία μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης:

$$M = \frac{V_{oc}}{p} = \frac{V_{oc}}{\frac{B \cdot L \cdot i}{A}} = \frac{V_{oc}}{i} \cdot \frac{i_{DC}}{p \cdot g \cdot h} \quad (1.26)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι κοντά στις συχνότητες συντονισμού του υδροφώνου, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα. Επιπλέον, για την αντιστάθμιση της πίεσης που ενδέχεται να κριθεί αναγκαία για το διάφραγμα του πομπού αναίρεσης, συχνά απαιτείται ένα περίπλοκο σύστημα αντλίας [107].



Σχήμα 1.27: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου αναίρεσης δύο εκπομπών [107].

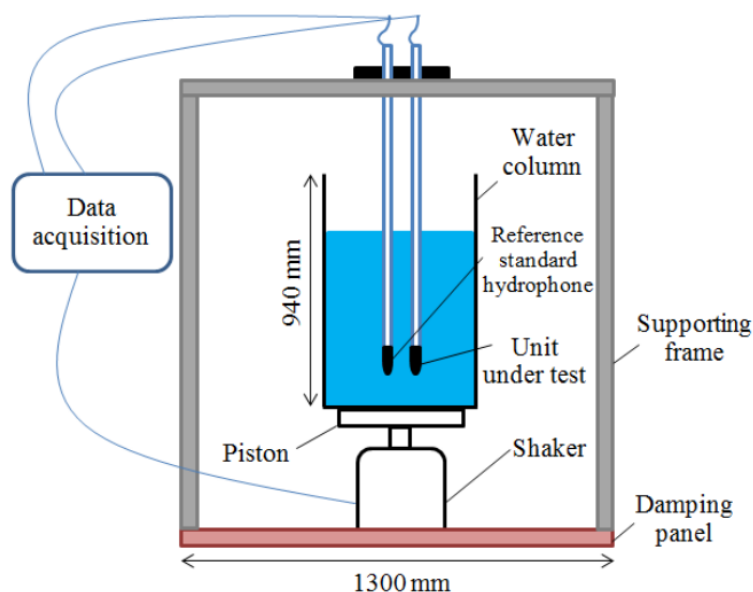
1.9.2 Δευτερεύουσες Μέθοδοι

i) Μέθοδος ταλαντευόμενης υδάτινης στήλης (Vibrating Water Column)

Η μέθοδος ταλαντευόμενης υδάτινης στήλης χρησιμοποιείται ευρέως για τη διακρίβωση υδρόφωνων που χρησιμοποιούνται σε ακουστικές εφαρμογές χαμηλών συχνοτήτων (έως 1-2 kHz), όταν η προσομοίωση των συνθηκών ελεύθερου πεδίου είναι εξαιρετικά δύσκολη να επιτευχθεί σε ένα εργαστηριακό περιβάλλον [113].

Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου είναι εξαιρετικά απλή και το μόνο που απαιτείται είναι μία κυλινδρική δεξαμενή νερού, η οποία πρέπει να είναι συζευγμένη με έναν μηχανικό ταλαντωτή. Το υδρόφωνο που πρόκειται να διακριβωθεί τοποθετείται στο εσωτερικό της δεξαμενής και ο μηχανικός ταλαντωτής τη θέτει σε κίνηση στην επιθυμητή συχνότητα, για τη δημιουργία ενός ομοιογενούς ακουστικού πεδίου στο εσωτερικό του νερού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.28 όπου απεικονίζεται η συγκεκριμένη μέθοδος, το υδρόφωνο αναφοράς που εμβαπτίζεται στη δεξαμενή, δίπλα στο υπό μελέτη υδρόφωνο, χρησιμοποιείται για να ληφθούν υπ'όψιν η μηχανική απόκριση και οι συχνότητες συντονισμού της δεξαμενής για την ορθή εξαγωγή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Η ύπαρξη του εξωτερικού μηχανικού θορύβου μπορεί

να μειωθεί αν τοποθετηθεί κατάλληλη μονωτική επένδυση στα τοιχώματα της δεξαμενής.



Σχήμα 1.28: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ταλαντευόμενης υδάτινης στήλης [106].

ii) Φασματομετρία Χρονικής Καθυστέρησης (Time Delay Spectrometry - TDS)

Η μέθοδος φασματομετρίας χρονικής καθυστέρησης (Time Delay Spectrometry - TDS) χρησιμοποιείται συνήθως για τη διακρίβωση υδροφώνων, καθώς κύριο προτέρημά της αποτελεί το γεγονός ότι επιτρέπουν τον καθορισμό της ευαισθησίας των υδροφώνων ως μία ψευδοσυνεχή συνάρτηση της συχνότητας (quasi-continuous function of frequency), γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για τη διακρίβωση των needle-type υδροφώνων και ειδικά σε υψηλές συχνότητες (της τάξεως των MHz) [114].

Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει τη χρήση ημιτονοειδών κυμάτων για την ανάλυση της ακουστικής απόκρισης ενός συστήματος, παρέχοντας λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την απόκριση παλμών και την απόκριση συχνότητας. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη λήψη μετρήσεων υψηλής ανάλυσης σε περιβάλλοντα με θόρυβο και αντήχηση [115].

iii) Διακρίβωση γνωστού εκπομπού

Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται, όπως προδίδει και το όνομά της, στη χρήση ενός υδροφώνου γνωστής απόκρισης εκπομπής. Η ευαισθησία λήψης του υπό μελέτη υδροφώνου δίνεται από τη σχέση:

$$M_X = \frac{V_x}{p_a} \cdot \frac{V_x}{V_s} \quad (1.27)$$

όπου V_x είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος και p_a είναι η ακουστική πίεση σε μPa που ασκείται στην επιφάνειά του. Για την πίεση που παράγεται από τον πομπό σε απόσταση d , ισχύει η σχέση:

$$P_a = \frac{i_s \cdot S_s}{d} \quad (1.28)$$

όπου το i_s αντιστοιχεί στο ρεύμα διέγερσης και το S_s στην απόκριση του ρεύματος εκπομπής του πομπού σε ενός μέτρου απόσταση και έχει μονάδα μέτρησης το $\mu Pa/A$. Συνεπώς, ισχύει η σχέση:

$$M_X = \frac{d \cdot V_x}{i_s \cdot S_s} \quad (1.29)$$

Σε αυτήν τη μέθοδο τα διαγράμματα απόκρισης εκπομπών διαφέρουν μορφολογικά και παρουσιάζουν μη-γραμμική συμπεριφορά κοντά στη συχνότητα συντονισμού, με αποτέλεσμα αυτή η μέθοδος συχνά να μην προτιμάται [116].

iv) Μέθοδος σύγκρισης (ή αντικατάστασης) υδροφώνων ελεύθερου πεδίου

Η μέθοδος σύγκρισης υδροφώνων ελεύθερου πεδίου, παρά την απλότητά της, παρέχει αρκετά έγκυρα αποτελέσματα. Το μόνο που απαιτείται είναι η χρήση ενός ήδη διακριβωμένου υδροφώνου και ενός πομπού, ο οποίος είναι κοινός και για το υπό μελέτη υδρόφωνο. Τα χαρακτηριστικά του πομπού δεν παίζουν ρόλο, παρά μόνο η ικανότητά του να εκπέμπει ακουστικά σήματα στις επιθυμητές συχνότητες.

Όσον αφορά στην εκτέλεση της διαδικασίας, αρχικά διεγείρεται ο πομπός και λαμβάνονται τα αποτελέσματα της ακουστικής απόκρισης του διακριβωμένου υδροφώνου στις επιθυμητές συχνότητες. Εν συνεχεία, το διακριβωμένο υδρόφωνο αντικαθίσταται από αυτό που υποβάλλεται στη μέθοδο διακρίβωσης και λαμβάνουμε εκ νέου τα αποτελέσματα της ακουστικής του απόκρισης. Η σχέση που συνδέει την επιθυμητή ευαισθησία με την αντίστοιχη του διακριβωμένου υδροφώνου είναι η εξής:

$$M_x = M_s \cdot \frac{V_x}{V_s} \quad (1.30)$$

όπου το M_x αντιστοιχεί στην επιθυμητή ευαισθησία του υπό μελέτη υδροφώνου, το M_s στην ευαισθησία του διακριβωμένου υδροφώνου, ενώ το V_x και το V_s αντιστοιχούν στην τάση ανοιχτού κυκλώματος στα άκρα τους.

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στη γεωμετρία ή/και την κατευθυντικότητα των υδροφώνων που χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης μεθόδου διακρίβωσης, καθώς επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από τις ανακλάσεις του πεδίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ταυτόχρονη τοποθέτηση και των δύο υδροφώνων για τη εξαγωγή των αποτελεσμάτων της ακουστικής τους απόκρισης δεν ενδείκνυται, καθώς υπάρχει πιθανότητα η θέση που βρίσκεται το καθένα και η επιρροή του ως προς το άλλο να μπορεί να αλλοιώσει τα αποτελέσματα και να οδηγήσει σε ανακρίβειες [107]. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη διακρίβωση των υδροφώνων που κατασκευάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής.

1.10 Είδη μορφομετατροπών

Οι μορφομετατροπείς μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το σχήμα και τη γεωμετρία τους. Το σχήμα και ο φυσικός σχεδιασμός τους επηρεάζουν την ευαισθησία, την κατευθυντικότητα του τελικού αισθητήρα. Γι' αυτό το λόγο για την επιλογή του κατάλληλου μορφομετατροπέα σε εκάστοτε εφαρμογή, πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν η επιθυμητή ευαισθησία και κατευθυντικότητα, το εύρος ακουστικών συχνοτήτων, το

βάθος και οι συνθήκες περιβάλλοντος στο οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα βασικά είδη μορφομετροπέων.

1.10.1 Σφαιρικοί μορφομετατροπείς

Οι σφαιρικοί μορφομετατροπείς, όπως δηλώνει και το όνομά τους, έχουν σφαιρικό σχήμα και παρουσιάζουν ευαισθησία σε όλες τις κατευθύνσεις. Οι σφαιρικοί μορφομετατροπείς έχουν παίξει σημαντικό ρόλο στην υποβρύχια ανίχνευση χάρις στην ικανότητά τους να λαμβάνουν ηχητικά κύματα εξίσου από όλες τις διευθύνσεις, την απλή δομή τους και το μεγάλο εύρος συχνότητάς τους [117]. Στο Σχήμα 1.29 απεικονίζεται ένας μορφομετατροπέας σφαιρικής γεωμετρίας.

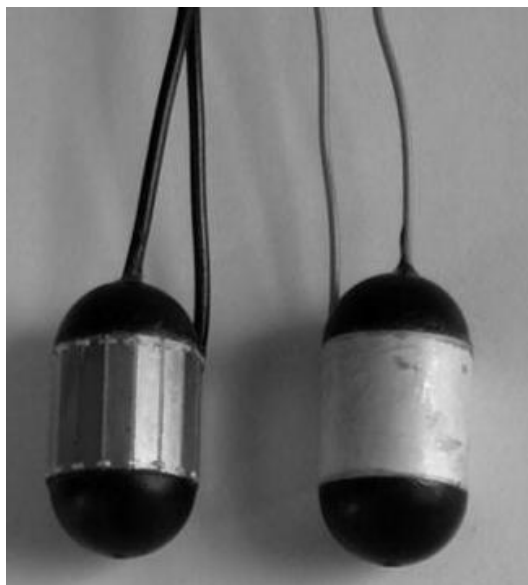


Σχήμα 1.29: Ένα εμπορικό σφαιρικό υδρόφωνο [118].

1.10.2 Κυλινδρικοί μορφομετατροπείς

Στους κυλινδρικούς μορφομετατροπείς το πιεζοηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιείται ως αισθητήριο υλικό παρουσιάζει τη μορφή άδειου κυλίνδρου (πολωμένο κατά τον διαμετρικό άξονα) και κατόπιν στεγανοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υδρόφωνο με ομοιόμορφη κατευθυντικότητα λόγω της συμμετρίας του [119]. Η ευαισθησία του είναι ανάλογη της διαμέτρου, ενώ το πάχος θα πρέπει να είναι το μικρότερο δυνατό για να μην επηρεάζεται η λειτουργία του εξαιτίας των αλληλοαναιρούμενων τάσεων που θα αναπτύσσονται στο εσωτερικό των τοιχωμάτων του. Επιπλέον, ο πιεζοηλεκτρικός κύλινδρος θα πρέπει να σφραγίζεται αεροστεγώς με δύο καπάκια εκατέρωθεν, έτσι ώστε το περιβάλλον αέρα στο εσωτερικό του να

παραμένει αμετάβλητο [11]. Στο Σχήμα 1.30 παρουσιάζεται δύο ενδεικτικοί μορφομετατροπείς κυλινδρικής γεωμετρίας.



Σχήμα 1.30: Φωτογραφία ενός ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$) PMN-PT υδροφώνου (αριστερά) και ενός lead zirconate titanate PZT-5A υδροφώνου (δεξιά)[120].

1.10.3 Μορφομετατροπείς μεμβράνης

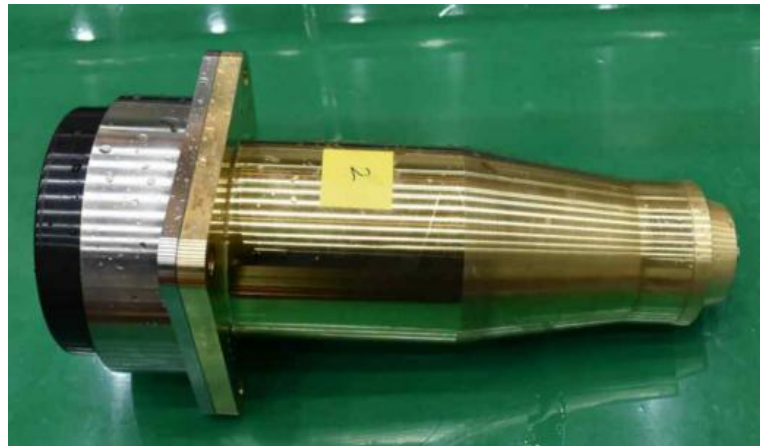
Οι μορφομετατροπείς μεμβράνης έχουν σχεδιαστεί για τη μέτρηση παλμικών υπερηχητικών πεδίων. Σε αντίθεση με άλλους τύπους μορφομετατροπέων, οι μορφομετατροπείς μεμβράνης έχουν σχετικά μεγάλο εύρος ζώνης και ομοιόμορφη ακουστική απόκριση. Διαθέτουν εξαιρετικά επίπεδη ευαισθησία και πολύ καλή αναπαραγωγή ακουστικών κυμάτων. Στους μορφομετατροπείς αυτού του τύπου, χρησιμοποιείται μία μεμβράνη ως αισθητήριο υλικό, η οποία αποκρίνεται σε μεταβολές πίεσης που προκαλούνται από τα ακουστικά σήματα [72]. Στο Σχήμα 1.31 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα εμπορικό υδρόφωνο μεμβράνης.



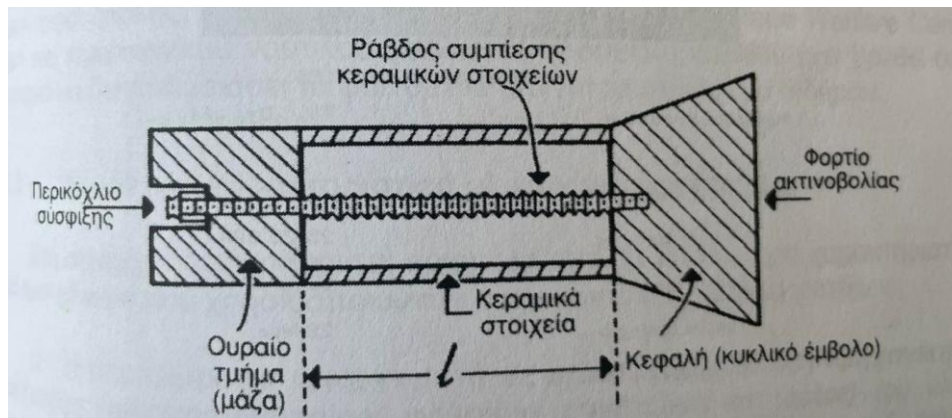
Σχήμα 1.31: Εμπορικό υδρόφωνο μεμβράνης GAMPT MH46 [121].

1.10.4 Μορφομετατροπέας Tonpliz

Ο πιστονικού τύπου μορφομετατροπέας Tonpliz διαμήκων ταλαντώσεων (Σχήμα 1.32) αποτελεί μία ιδιαίτερη κατηγορία η οποία έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον σε διατάξεις sonar με απαιτήσεις υψηλής ισχύος εκπομπής σε μεσαίες και χαμηλές συχνότητες. Για την κατασκευή του απαιτείται μία στοίβα δέκα κεραμικών πιεζοηλεκτρικών δακτυλίων, οι οποίοι είναι πολωμένοι κατά το διαμήκες, και η στερέωση δύο διαφορετικών μεταλλικών μαζών, ενός κυκλικού εμβόλου αποτελούμενο από αλουμίνιο (επιφάνεια ακουστικής σύζευξης) και ενός χαλύβδινου ουραίου τμήματος (baseplate ή tail mass). Μία αλουμινένια ράβδος πάνω στην οποία προσαρμόζονται οι δακτύλιοι αποτελεί τον κεντρικό άξονα της στοίβας και διατηρεί τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία συμπιεσμένα στο βαθμό που είναι απαραίτητο για να λειτουργήσουν [1],[8]. Η μάζα του ουραίου τμήματος (tail mass) είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη από τη μάζα εμβόλου, γι' αυτό και η πρώτη κατασκευάζεται από χάλυβα, ενώ η δεύτερη από αλουμίνιο [24]. Το βασικά του μειονεκτήματα είναι το σχετικά μεγάλο μέγεθος και βάρος, η υψηλή μηχανική πολυπλοκότητα, καθώς επίσης και το κόστος υλοποίησής του. Στο Σχήμα 1.33 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του μορφομετατροπέα Tonpliz.



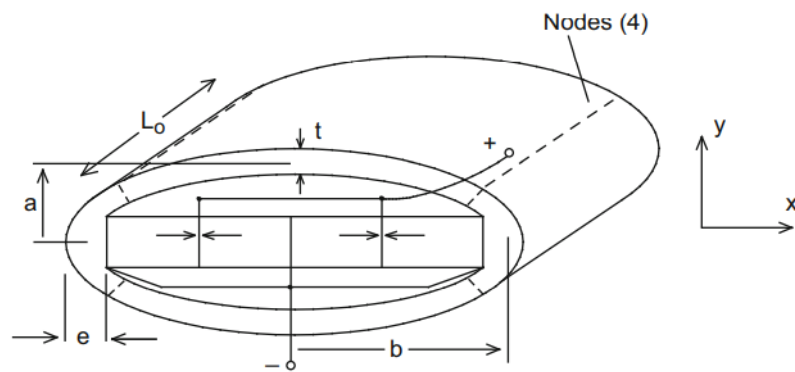
Σχήμα 1.32: Μορφομετατροπέας Tonpliz [122].



Σχήμα 1.33: Σχηματική απεικόνιση του μορφομετατροπέα Tonpliz [1].

1.10.5 Μορφομετατροπέας καμπτικών ταλαντώσεων

Οι μορφομετατροπείς καμπτικών ταλαντώσεων χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλής ισχύος εκπομπή και λήψη ακουστικών σημάτων στις χαμηλές και τις μεσαίες συχνότητες. Χωρίζονται σε επτά κατηγορίες, ανάλογα με το περίβλημά τους και τη μέθοδο οδήγησής τους, με τις πιο διαδεδομένες να είναι οι IV και η V. Η κατηγορία IV (Σχήματα 1.34 και 1.35) αποτελείται από ένα εξωτερικό ελλειπτικό περίβλημα από μέταλλο (συνήθως αλουμίνιο) και μία στοίβα πιεζοηλεκτρικών ή μαγνητοσυστολικών στοιχείων στο εσωτερικό του, η οποία είναι διατεταγμένη ως προς τον μεγαλύτερο του άξονα. Η χρησιμότητα του περιβλήματος είναι να λειτουργεί ως μηχανικό διάφραγμα [1],[24].

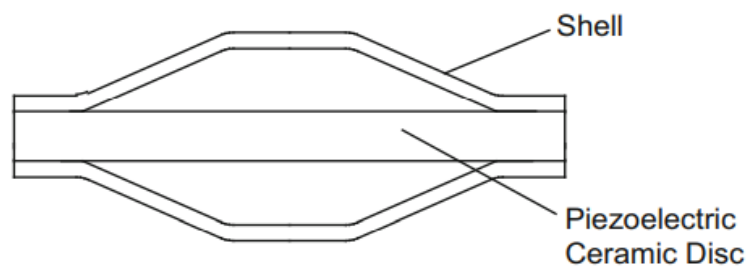


Σχήμα 1.34: Γραφική αναπαράσταση ενός IV μορφομετατροπέα[24].



Σχήμα 1.35: Μορφομετατροπέας καμπτικών ταλαντώσεων[123].

Τα κύμβαλα (cymbals) ανήκουν στην κατηγορία class V flextensional και αποτελούν μικροσκοπικούς μορφομετατροπείς συγκριτικά με το μήκος κύματος λειτουργίας τους. Είθισται να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές εκπομπής και λήψης ακουστικών σημάτων σε ρηχά ύδατα και αποτελούνται από ένα κεραμικό πιεζοηλεκτρικό στοιχείο PZT (πολωμένο κατά τη διεύθυνση πάχους), ο οποίος τοποθετείται μεταξύ δύο μεταλλικών κυμβάλων σχηματίζοντας μία εσωτερική κοιλότητα με σκοπό τη μετατροπή των μικρών διαμηκών ταλαντώσεων του δίσκου σε μεγαλύτερες εγκάρσιες στα κύμβαλα (Σχήμα 1.36).



Σχήμα 1.36: Σχηματική απεικόνιση ενός μορφομετατροπέα cymbal [24].

1.11 Μέθοδοι ανάπτυξης στερεών πιεζοηλεκτρικών υλικών

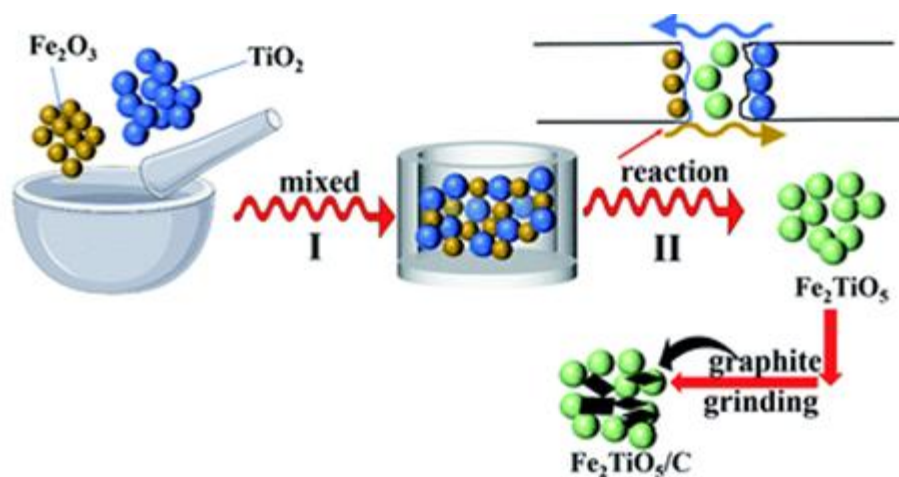
Η κατασκευή των περισσότερων στερεών πιεζοηλεκτρικών κεραμικών υλικών ξεκινάει από την προετοιμασία της ανάλογης σκόνης. Οι σκόνες αυτές εν συνεχεία συμπίεζονται έτσι ώστε να αποκτήσουν τα απαιτούμενα σχήματα και μεγέθη και να δημιουργηθούν τα τελικά συμπαγή προϊόντα. Οι βασικές παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στα τελικά χαρακτηριστικά του υλικού είναι η προετοιμασία των κατάλληλων σκονών, οι συνθήκες έψησης και πυροσυσσωμάτωσης. Ως επόμενα απαραίτητα βήματα για την εξασφάλιση των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι η μετατροπή των δύο επιφανειών σε αγωγίμη επιφάνεια ώστε να μπορούν να συγκολληθούν καλώδια και να λάβει χώρα η τεχνική ηλεκτρικής ανόπτησης (annealing), δηλαδή η εφαρμογή ενός πεδίου συνεχούς ρεύματος για τον προσανατολισμό των σιδηροηλεκτρικών περιοχών και την επαγωγή του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου [82].

Δεδομένου ότι τα στερεά πιεζοηλεκτρικά υλικά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον τομέα της επιστήμης και της βιομηχανίας, έχουν μελετηθεί αρκετές μέθοδοι για την ανάπτυξή τους. Καθεμία από αυτές προσφέρει ξεχωριστά πλεονεκτήματα όσον αφορά στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων, την πολυπλοκότητα της επεξεργασίας και την καταλληλότητα εφαρμογής, παρέχοντας τη δυνατότητα επιλογής του τρόπου ανάπτυξης πιεζοηλεκτρικών υλικών υψηλής απόδοσης. Σε αυτήν την ενότητα περιγράφονται οι τέσσερις βασικότερες και συνηθέστερες μέθοδοι παρασκευής συμπαγών πιεζοηλεκτρικών υλικών.

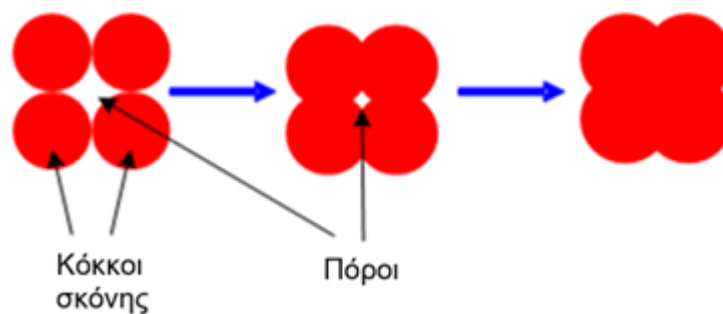
1.11.1 Αντίδραση Στερεάς Φάσης (Solid-State Reaction)

Η αντίδραση στερεάς φάσης είναι μία ευρέως διαδεδομένη τεχνική σύνθεσης για την παρασκευή πολυκρυσταλλικών υλικών από στερεά αντιδραστήρια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.37. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα συνήθως σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι χημικές και οι μορφολογικές ιδιότητες των αντιδραστηρίων, όπως είναι η αντιδραστικότητα και η επιφάνειά τους, όπως επίσης και οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και περιβάλλοντος στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στη συγκεκριμένη μέθοδο. Βασικά πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι η ευκολία και η απλότητα, όπως επίσης και η δυνατότητα μαζικής παρασκευής κεραμικών υλικών [123-124].

Μετά το πέρας της αντίδρασης στερεάς φάσης, τα δείγματα υπόκεινται σε υπόκεινται στη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης (sintering). Πιο συγκεκριμένα, τοποθετούνται σε εργαστηριακούς φούρνους όπου είναι δυνατόν να φτάνουν υψηλές θερμοκρασίες με απώτερο σκοπό την επίτευξη της δομικής διασύνδεσης των επιμέρους στοιχείων που αποτελούν το κεραμικό υλικό, ενώ ταυτόχρονα μεταβάλλεται το σχήμα και το μέγεθος των πόρων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.38. Μετά το πέρας αυτής της διεργασίας το πορώδες αρχικό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ένα ομοιόμορφο και συμπαγές σώμα.



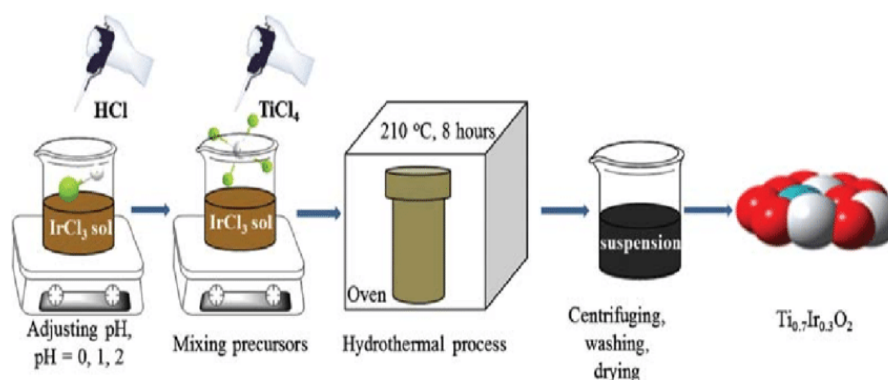
Σχήμα 1.37: Μεταβολές στο μέγεθος και τη μορφή των πόρων κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης [126].



Σχήμα 1.38: Παρασκευή φωτοκαταλύτη Fe_2TiO_5/C μέσω της αντίδρασης Στερεάς Φάσης [127].

1.11.2 Υδροθερμική σύνθεση (Hydrothermal Synthesis)

Η υδροθερμική σύνθεση (hydrothermal synthesis) είναι μία τεχνική, η οποία περιλαμβάνει την κρυστάλλωση των υλικών απευθείας από υδάτινα διαλύματα σε υψηλές θερμοκρασίες και πίεση, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο το σχηματισμό πιεζοηλεκτρικών κεραμικών με ελεγχόμενη μορφολογία και μέγεθος κρυστάλλου. Οι συνθέσεις διεξάγονται συνήθως σε αυτογενή πίεση, η οποία αντιστοιχεί στην πίεση κορεσμένων ατμών πάνω από το διάλυμα σε καθορισμένη θερμοκρασία και σύνθεση του υδροθερμικού διαλύματος [128]. Συχνά χρησιμοποιούνται οργανικά ή ανόργανα πρόσθετα για να ελέγχεται το pH, να ευνοείται η διαλυτότητα και η διασπορά των σωματιδίων και να ελέγχεται η μορφολογία των κρυστάλλων. Στο Σχήμα 1.39 παρουσιάζονται τα στάδια παρασκευής του $Ti_{0.7}Ir_{0.3}O_2$ μέσω της τεχνικής αυτής.

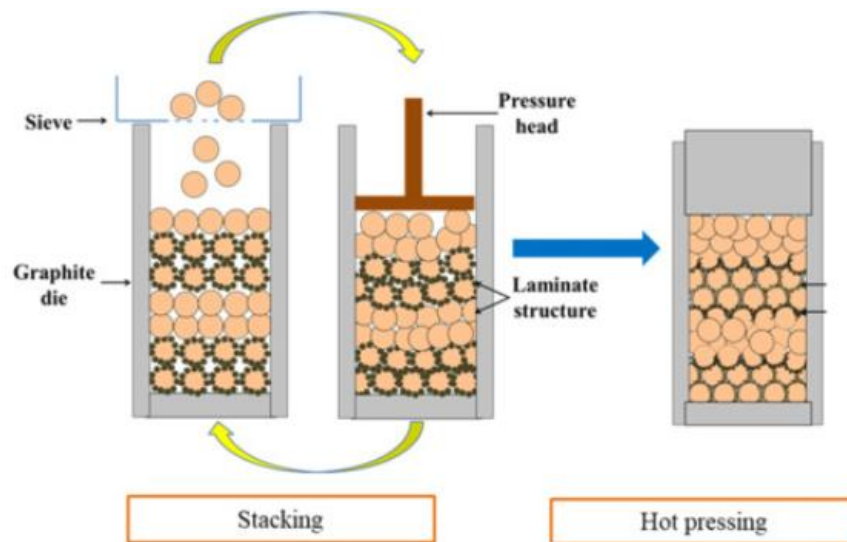


Σχήμα 1.39: Παρασκευή $Ti_{0.7}Ir_{0.3}O_2$ μέσω της υδροθερμικής σύνθεσης [129].

1.11.3 Hot Pressing

Με την μέθοδο hot pressing (Σχήμα 1.40), οι σκόνες των κεραμικών υλικών προετοιμάζονται με τη χρήση συγκεκριμένων προσθέτων που αποσκοπούν στη βελτίωση της πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζοντας τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Αρχικά, οι σκόνες τοποθετούνται στο εσωτερικό ενός καλούπιού, το οποίο συνήθως αποτελείται είτε από γραφίτη, είτε από ένα άλλο υλικό με μεγάλη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Ακολούθως, το καλούπι που εμπεριέχει τη σκόνη τοποθετείται σε μία ειδική πρέσσα, η οποία δύναται ταυτόχρονα να ασκεί υψηλές πιέσεις (από 20 MPa έως 100 MPa) στο υλικό και να αυξάνει την περιβάλλουσα θερμοκρασία (περίπου στους 1000 - 2000 °C). Με αυτόν τον τρόπο, τα κεραμικά σωματίδια συσπειρώνονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός συμπαγούς στερεού κεραμικού υλικού. Η εφαρμοζόμενη πίεση συνδράμει στη μείωση του πορώδους και ενισχύει τη διάχυση των ορίων των κόκκων, αποσκοπώντας στη δημιουργία μίας ομοιόμορφης μικροδομής. Μετά την επίτευξη της επιθυμητής μείωσης των κόκκων, το υλικό αφήνεται να κρυώσει, χωρίς την αφαίρεση της υφισταμένης πίεσης. Όταν αυτό κρυώσει, το δείγμα πάει να υφίσταται πίεση και αφαιρείται από το καλούπι [129-132].

Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνονται η υψηλή πυκνότητα και η ταυτόχρονη μείωση του πορώδους, που οδηγούν στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως είναι η μηχανική αντοχή και η σκληρότητα, η αντοχή στη φθορά και στη θραύση. Ωστόσο, καθίσταται δυνατός ο έλεγχος της ανάπτυξης των κόκκων και η κατασκευή υλικών σε ιδιαίτερα σχήματα [133].



Σχήμα 1.40: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Hot Pressing[134].

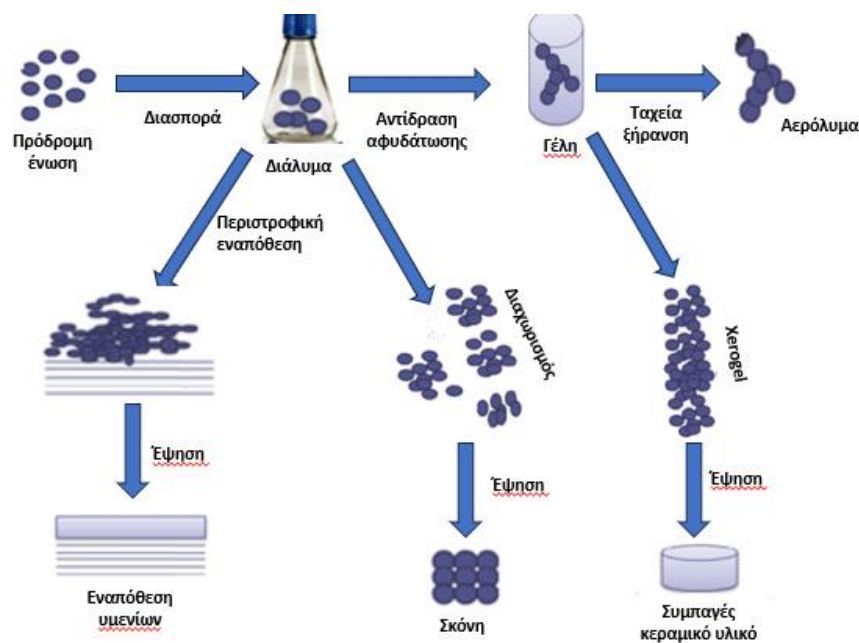
1.11.4 Sol-gel

Η τεχνική sol-gel χρησιμοποιείται συχνά για την παρασκευή ανόργανων πολυμερικών ή κεραμικών υλικών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.41, ένα διάλυμα (sol) δημιουργείται από πρόδρομες ενώσεις (συνήθως ανόργανα μεταλλικά άλατα, ή οργανικές ενώσεις) μέσω της υδρόλυσης ή αντιδράσεις πολυμερισμού και της συμπύκνωσης των πρόδρομων ενώσεων. Στη συνέχεια το διάλυμα (sol) που έχει δημιουργηθεί υποβάλλεται σε μία σειρά διεργασιών, όπως είναι η υδρόλυση και οι αντιδράσεις πολυμερισμού, δημιουργώντας ένα κολλοειδές διάλυμα, τη γέλη (gel) [135]. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το κολλοειδές σύστημα είναι η διασπορά μίας φάσης σε μία άλλη, όπου τα μόρια μίας ουσίας που είναι διασπαρμένα σε ένα μέσο έχουν τουλάχιστον σε μία κατεύθυνση, μία διάσταση περίπου μεταξύ 1 nm και 1 μ m.

Έπειτα, κατόπιν περαιτέρω επεξεργασίας και έψησης μπορούν να κατασκευαστούν τα τελικά προϊόντα σε μορφή σκόνης, λεπτών υμενίων και συμπαγών κεραμικών υλικών. Στην περίπτωση που το gel υποστεί ταχεία ξήρανση, το παραχθέν υλικό θα έχει χαμηλή πυκνότητα και θα είναι ιδιαιτέρως πορώδες. Αυτού του είδους τα υλικά ονομάζονται αερολύματα (aerogels).

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής έγκεινται στη χαμηλή θερμοκρασία έψησης και την παρασκευή ομοιόμορφων προϊόντων υψηλής καθαρότητας, εφόσον καθίσταται δυνατός ο έλεγχος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης [136]. Επιπροσθέτως, δεδομένου ότι μερικά υλικά είναι αδύνατον να παρασκευαστούν με συμβατικές τεχνικές, εξαιτίας της θερμικής και της θερμοδυναμικής τους αστάθειας, η τεχνική sol-gel είναι ιδιαιτέρως διαδεδομένη.

Στο πλαίσιο της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής, για την παρασκευή των κεραμικών πιεζοηλεκτρικών υλικών που θα αναλυθούν στο πειραματικό μέρος, χρησιμοποιήθηκε η εν λόγω τεχνική και η τεχνική αντίδρασης στερεάς φάσης.



Σχήμα 1.41: Στάδια παρασκευής υμενίων, σκονών και συμπαγών κεραμικών υλικών με την τεχνική sol-gel [137].

2 ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ PZT

Στο πρώτο στάδιο της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής αναπτύχθηκε ένα παθητικό υδρόφωνο υψηλής ευαισθησίας και χαμηλού κόστους χρησιμοποιώντας PZT πιεζοηλεκτρικά υλικά ως αισθητήρια όργανα. Αρχικά, μελετήθηκε η ακουστική απόκριση υποβρύχιων ακουστικών μετατροπέων, γνωστά ως υδρόφωνα. Πιο συγκεκριμένα, το αισθητήριο υλικό συμβατικών πιεζοηλεκτρικών PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$, ($0 \leq x \leq 1$) δίσκων τεσσάρων διαφορετικών μεγεθών και τεχνικών χαρακτηριστικών χαρακτηρίστηκε μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction - XRD) και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) προκειμένου να εξεταστεί η μορφολογία, η σύσταση, η μικροδομή και η κρυσταλλογραφία των συμβατικών PZT πιεζοηλεκτρικών δίσκων. Έπειτα, οι πιεζοηλεκτρικοί δίσκοι χρησιμοποιήθηκαν ως αισθητήρια υλικά για την ανάπτυξη υδροφώνων, των οποίων η υποβρύχια ακουστική τους απόκριση μελετήθηκε εκτενώς.

2.1 Πιεζοηλεκτρικά στοιχεία

Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή πειραμάτων στο πλαίσιο της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής ήταν πιεζοηλεκτρικοί δίσκοι (κάψες) της εταιρίας Mouser, που αποτελούνται από ένα δισκίο πιεζοηλεκτρικού υλικού (PZT), στις επιφάνειες του οποίου γίνεται εναπόθεση λεπτού στρώματος ασημιού (που λειτουργεί ως προστασία του κεραμικού και ως ηλεκτρόδιο) και τοποθετείται σε μια μπρούτζινη βάση. Στους Πίνακες 1-4 παρατίθενται τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά τους:

Πίνακας 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 31 mm.

Ιδιότητα	Τιμή
Διάμετρος	31 mm
Συχνότητα	3.7 kHz
Ύψος	0.25 mm
Τύπος	Πιεζοηλεκτρικό
Τάση Λειτουργίας	30 V

Αντίσταση	300 Ω
Μέγιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	+60 οC
Ελάχιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	-20 οC
Σχήμα	Δίσκος

Πίνακας 2: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 35 mm.

Ιδιότητα	Τιμή
Διάμετρος	35 mm
Συχνότητα	2.9 kHz
Ύψος	0.58 mm
Τύπος	Πιεζοηλεκτρικό
Τάση Λειτουργίας	30 V
Αντίσταση	350 Ω
Μέγιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	+60 °C
Ελάχιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	-20 °C
Σχήμα	Δίσκος

Πίνακας 3: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 41 mm.

Ιδιότητα	Τιμή
Διάμετρος	41 mm
Συχνότητα	1 kHz
Ύψος	0.25 mm
Τύπος	Πιεζοηλεκτρικό
Τάση Λειτουργίας	30 V
Αντίσταση	300 Ω
Μέγιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	+60 °C
Ελάχιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	-20 °C
Σχήμα	Δίσκος

Πίνακας 4: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πιεζοηλεκτρικού δίσκου διαμέτρου 50 mm.

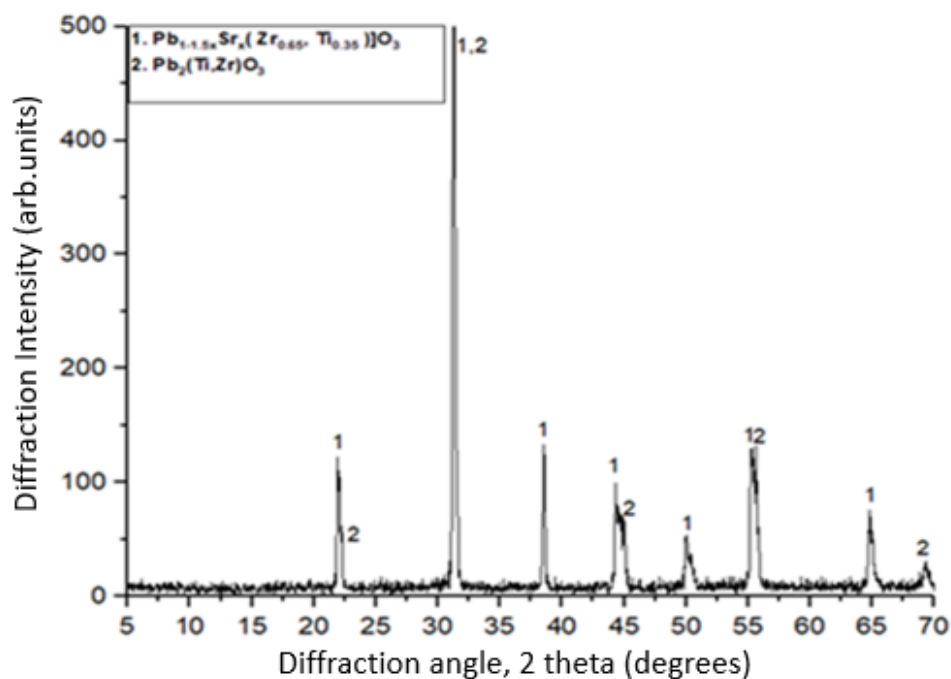
Ιδιότητα	Τιμή
Διάμετρος	50 mm
Συχνότητα	1 kHz
Ύψος	0.38 mm
Τύπος	Πιεζοηλεκτρικό
Τάση Λειτουργίας	30 V
Αντίσταση	1400 Ω
Μέγιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	+60 °C
Ελάχιστη Θερμοκρασία Λειτουργίας	-20 °C
Σχήμα	Δίσκος

2.2 Χαρακτηρισμός πιεζοηλεκτρικού υλικού

Για την περαιτέρω μελέτη όσον αφορά τόσο στην μορφολογική και ποσοτική ανάλυση όσο και την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής του υλικού από το οποίο αποτελούνται οι πιεζοηλεκτρικές κάψες, έλαβαν χώρα χαρακτηρισμοί κατόπιν αφαίρεσης του στρώματος αποτελούμενο από άργυρο, με τη χρήση νιτρικού οξέος. Οι παραπάνω χαρακτηρισμοί υλοποιήθηκαν μέσω των τεχνικών της περίθλασης ακτίνων X (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDAX), τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.

2.2.1 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής μέσω της τεχνικής XRD

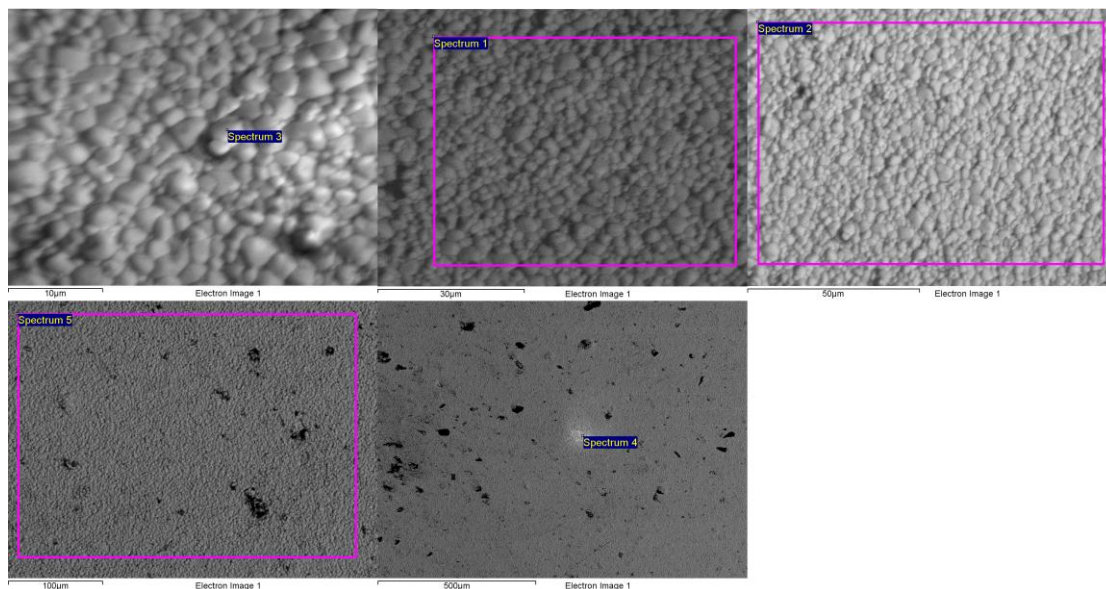
Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται η ανάλυση XRD του πιεζοηλεκτρικού υλικού, μέσω του διαγράμματος έντασης συναρτήσει της γωνίας 2θ . Η κρυσταλλική του δομή είναι ιδιαίτερα εμφανής, όπως αποδεικνύεται από την ύπαρξη των κορυφών που σχηματίζονται και αντιστοιχούν στις γωνίες συμβολής Bragg. Η κυρίαρχη φάση είναι η $\text{Pb}_{1-1.5x}[\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.65}, \text{Ti}_{0.35})]\text{O}_3$, που είναι ένα συνηθισμένο κράμα PZT. Επιπλέον, παρατηρείται και μια δευτερεύουσα φάση $\text{Pb}_2(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στην κάθε φάση σημειώνονται με 1 και 2 αντίστοιχα στο διάγραμμα.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα XRD του πιεζοηλεκτρικού υλικού PZT.

2.2.2 Μορφολογική και ποσοτική ανάλυση μέσω της τεχνικής SEM

Με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ελήφθησαν μικρογραφίες σε πέντε διαφορετικές μεγεθύνσεις, έτσι ώστε να καθίσταται δυνατή η μορφολογική απεικόνιση του δείγματος σε ανάλυση της τάξεως των 10μm, 30μm, 50μm, 100μm και 500μm. Για κάθε διαφορετική ανάλυση παρήχθη μια μικρογραφία της επιφάνειας (Σχήμα 2.2) και μια στοιχειακή ανάλυση του δείγματος με τη χρήση EDAX, όπως φαίνεται στους Πίνακες που ακολουθούν.



Σχήμα 2.2: Οι μικρογραφίες της επιφάνειας του δείγματος PZT, όπως προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Πίνακας 5: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 10 µm.

Element	Weight %	Atomic %
O K	14.01	57.37
Al K	0.16	0.39
Ti K	6.00	8.21
Sr L	4.46	3.34
Zr L	17.09	12.27
Pb M	58.26	18.42

Πίνακας 6: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 30 µm.

Element	Weight %	Atomic %
O K	13.37	55.91
Ti K	7.17	10.01
Sr L	4.13	3.16
Zr L	16.07	11.79
Pb M	59.26	19.14

Πίνακας 7: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 50 μm .

Element	Weight %	Atomic %
O K	10.58	48.17
Al K	0.50	1.35
Ti K	8.33	12.67
Sr L	3.22	2.68
Zr L	17.71	14.15
Pb M	59.66	20.98

Πίνακας 8: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 100 μm .

Element	Weight %	Atomic %
O K	13.30	55.65
Ti K	7.78	10.87
Sr L	3.43	2.62
Zr L	15.69	11.52
Pb M	59.81	19.33

Πίνακας 9: Περιεκτικότητα του πιεζοηλεκτρικού υλικού και αναλογία % που αφορούν στην ανάλυση της τάξεως των 500 μm .

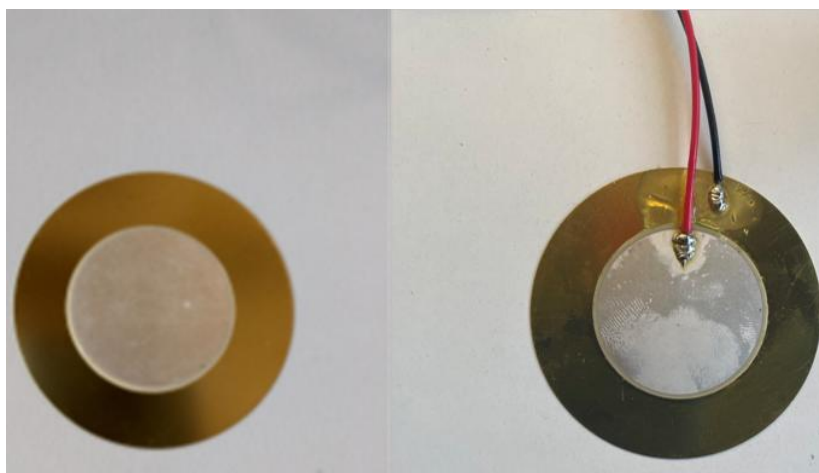
Element	Weight %	Atomic %
Ti K	9.41	25.24
Sr L	3.05	4.48
Zr L	20.23	28.51
Pb M	67.31	41.76

Από τα δεδομένα που αναγράφονται στους παραπάνω Πίνακες, παρατηρείται ότι η χημική σύσταση του δείγματος που προκύπτει μέσω της τεχνικής EDAX είναι αρκετά παρόμοια, με κάποιες διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαφορετικών αναλύσεων, με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD. Είναι λοιπόν εμφανές ότι το πιεζοηλεκτρικό υλικό αποτελείται από ένα κράμα PZT. Ένα αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι στην ανάλυση

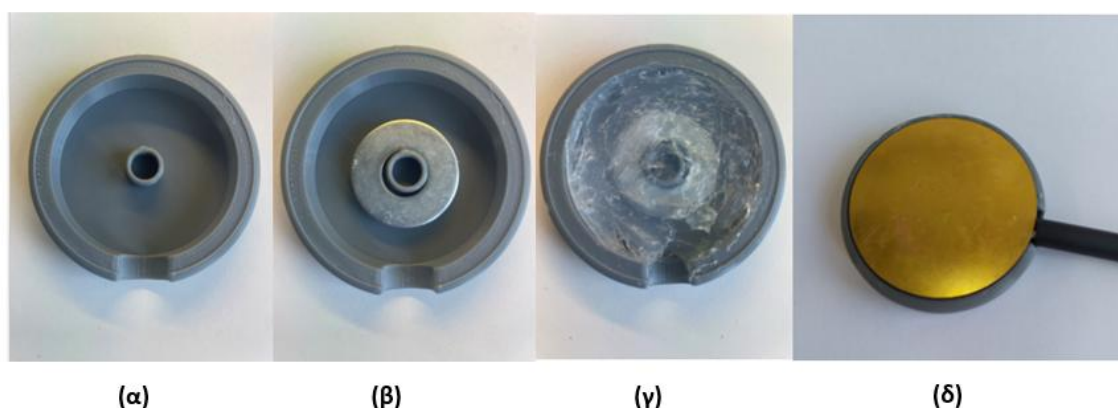
των 500μm απουσιάζει το στοιχείο του οξυγόνου από τη χημική σύσταση, πράγμα που οφείλεται στο γεγονός ότι η χαμηλή ανάλυση αδυνατεί να το εντοπίσει στην επιφάνεια του δείγματος. Από τις μικρογραφίες που ελήφθησαν από το SEM, είναι προφανές ότι οι μικροδομές των υλικών είναι ομοιόμορφες.

2.3 Αδιαβροχοποίηση Πιεζοηλεκτρικών Στοιχείων

Στη συνέχεια, οι υποβρύχιοι μορφομετατροπείς αναπτύχθηκαν ακολουθώντας τα εξής βήματα: για κάθε δισκίο δύο καλώδια συγκολλήθηκαν στο μεταλλικό και το πιεζοηλεκτρικό κομμάτι αντίστοιχα (Σχήμα 2.3). Έπειτα, ένα 3D printed περίβλημα από πολυγαλακτικό οξύ (PLA) σχεδιάστηκε και εκτυπώθηκε. Ακολούθως, τοποθετήθηκαν ροδέλες εντός του περιβλήματος για την εξασφάλιση της καταβύθισης του ακουστικού αισθητήρα εντός του νερού και τέλος τοποθετήθηκε σιλικόνη για πάκτωση των μεταλλικών ροδελών, πριν επέλθει η τοποθέτηση και η κόλληση της πιεζοηλεκτρικής κάψας στο περίβλημα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.3: (α) Η κάτοψη μιας πιεζοηλεκτρική κάψας PZT, (β) Η συγκόλληση καλωδίων στα ηλεκτρόδια της πιεζοηλεκτρικής κάψας, πριν το στάδιο της αδιαβροχοποίησης.



Σχήμα 2.4: Στάδια προετοιμασίας για τοποθέτηση της πιεζοηλεκτρικής κάψας πριν την εμφύτευση του τελικού συστήματος στο υγρό καουτσούκ: (α) 3D printed PLA περίβλημα, (β) τοποθέτηση μεταλλικών ροδελών, (γ) τοποθέτηση σιλικόνης, και (δ) τοποθέτηση και κόλληση της πιεζοηλεκτρικής κάψας στο περίβλημα.

Μετά το πέρας των παραπάνω σταδίων, έλαβε χώρα η διπλή εμφύτευση της κατασκευής στο υγρό καουτσούκ για 48 ώρες για τη διασφάλιση της αδιαβροχοποίησης του ακουστικού αισθητήρα που οδήγησε στην παρασκευή του υδροφώνου (Σχήμα 2.5). Ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία για τη δημιουργία όλων απαραίτητων υδροφώνων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής.



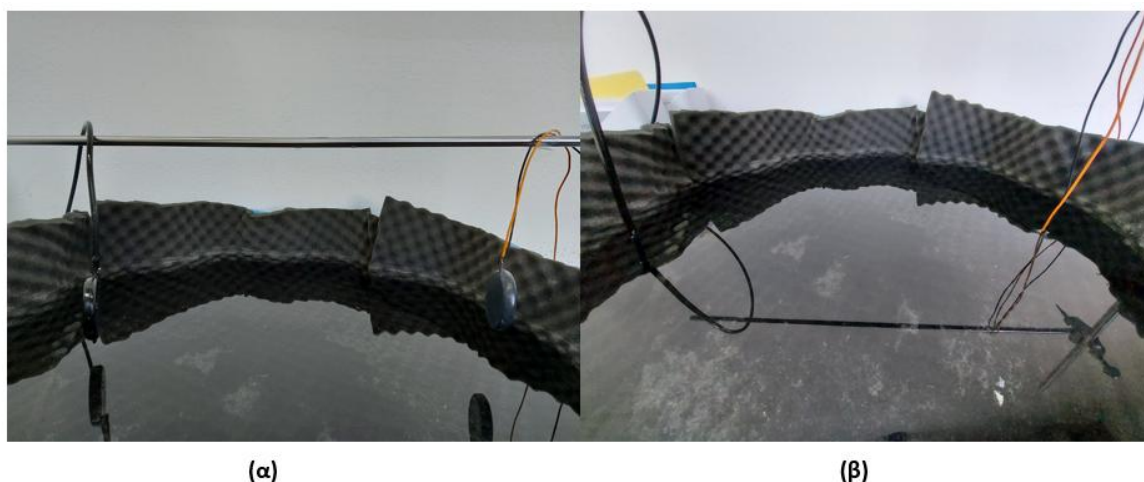
Σχήμα 2.5: PZT υδρόφωνο μετά την εμφύτευση σε υγρό καουτσούκ.

2.4 Πειραματική διάταξη

Στο πρώτο μέρος των πειραματικών μετρήσεων δύο μορφομετατροπείς (υδρόφωνα) τοποθετήθηκαν ταυτόχρονα και αντικριστά σε απόσταση μερικών εκατοστών εντός υδάτινου περιβάλλοντος 24 λίτρων νερού με περιεκτικότητα 3% σε αλάτι, το ένα σε λειτουργία εκπομπής (πομπός) και το άλλο σε λειτουργία λήψης (υδρόφωνο). Στόχος αυτών των μετρήσεων ήταν ο εντοπισμός του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου με την καλύτερη υποβρύχια ακουστική απόκριση.

Όσον αφορά στην ακριβή διάταξη, χρησιμοποιήθηκε μία κυκλική δεξαμενή διαμέτρου 64cm, το εσωτερικό της οποίας επικαλύφθηκε με ένα πορώδες, μονωτικό υλικό για την ελάττωση των ανακλάσεων που προκαλούνται από τα λεία τοιχώματά της. Εντός της δεξαμενής τοποθετούνταν τα ζεύγη υδροφώνων (Σχήμα 2.6). Ένα αυτοσχέδιο σύστημα ανάρτησης κρατούσε σε σταθερή απόσταση τα δύο υδρόφωνα κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων και τη λήψη δεδομένων. Η τάση που επιβαλλόταν μέσω της γεννήτριας κυματομορφών 33220A της εταιρίας Agilent, στην είσοδο του πομπού ήταν σταθερή είτε στα 10 V_{pp}, είτε στα 20 V_{pp} και το λαμβανόμενο ενισχυμένο σήμα του εκάστοτε υδροφώνου μπορούσε να απεικονιστεί στην οθόνη του παλμογράφου για τις συχνότητες από 0.1 Hz έως 100 kHz. Όλες οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στις ίδιες συνθήκες.

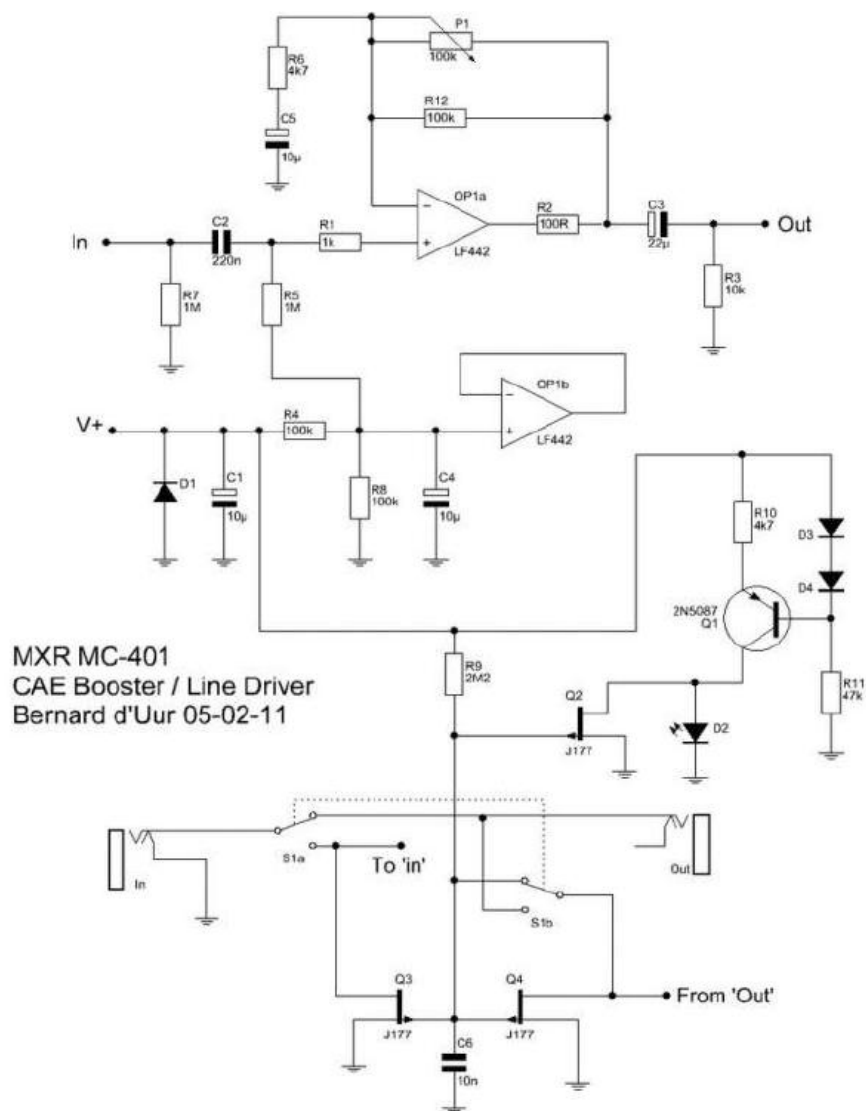
Ο ακουστικός αισθητήρας που λειτουργούσε ως υδρόφωνο συνδεόταν αρχικά στο κύκλωμα ενίσχυσης και μετέπειτα στην είσοδο του παλμογράφου για την απεικόνιση των λαμβανόμενων σημάτων. Ο παλμογράφος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής ήταν το μοντέλο ψηφιακού παλμογράφου τεσσάρων καναλιών της εταιρείας Tektronix TDS 2014C. Η λειτουργία Fast Fourier Transform (FFT) του παλμογράφου εξυπηρετεί στη μελέτη της ακριβούς ακουστικής απόκρισης του υδροφώνου στις συχνότητες που εκπέμπονταν από το ηχείο.



Σχήμα 2.6: Πειραματική διάταξη (α) πριν και (β) μετά την τοποθέτηση των δύο υδροφώνων εντός της δεξαμενής.

2.5 Κύκλωμα ενίσχυσης

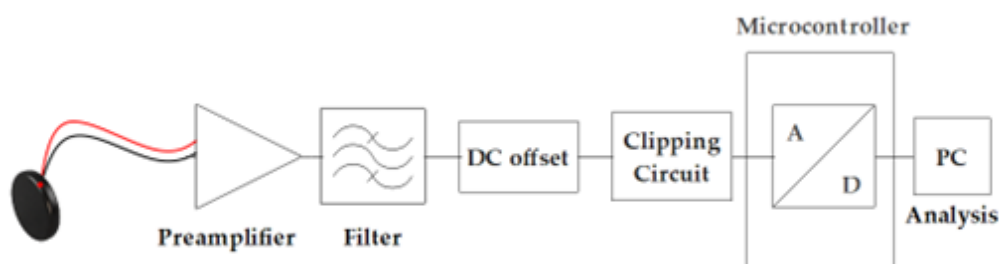
Κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων παρατηρήθηκε ότι το ηλεκτρικό σήμα που καταλήγει στα άκρα του υδροφώνου είναι αρκετά εξασθενημένο, εξαιτίας της χαμηλής απόδοσης των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων. Επίσης, η ισοδύναμη αντίσταση του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου είναι πολύ υψηλή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία προβλήματος σε ενδεχόμενη σύνδεσή του με χαμηλά φορτία. Για να αντιμετωπιστούν επιτυχώς αυτά τα προβλήματα, τοποθετήθηκε ένα κύκλωμα ενίσχυσης στην έξοδό του, με απώτερο σκοπό την ενίσχυση του σήματος. Για το σκοπό αυτό, στο πρώτο στάδιο των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικό κύκλωμα MC401 της εταιρίας MXR, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στη γραμμική ενίσχυση σημάτων της ηλεκτρικής κιθάρας, το διάγραμμα του κυκλώματος του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 2.7. Στα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου ενισχυτή περιλαμβάνεται η στιβαρότητά του και το εύκολα ρυθμιζόμενο κέρδος από 0 έως 20 dB.



Σχήμα 2.7: Διάγραμμα κυκλώματος του ενισχυτή MC401 [73].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα υδρόφωνα μετατρέπουν τα ακουστικά σήματα σε ηλεκτρικά, παρέχοντας στο χρήστη χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά στο υποθαλάσσιο περιβάλλον. Συνεπώς, για να αναπτυχθεί ένα ανεξάρτητο σύστημα συνεχούς παρακολούθησης με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια, σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε ένα νέο κύκλωμα ενίσχυσης του ακουστικού σήματος των υδροφώνων, το οποίο αντικατέστησε το εμπορικό και χρησιμοποιήθηκε στα επόμενα πειράματα που έλαβαν χώρα στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας.

Το συγκεκριμένο κύκλωμα αναγκάζει το ηλεκτρικό σήμα που εξέρχεται από την έξοδο του υδροφώνου να περάσει από όλα τα απαραίτητα στάδια τα οποία είναι απαραίτητα στην ενίσχυση του λόγου του σήματος ως προς το θόρυβο (Signal to Noise Ratio - SNR) του εισερχόμενου ακουστικού σήματος. Αυτά τα στάδια περιλαμβάνουν την προενίσχυση, το φιλτράρισμα, την πόλωση του σήματος που προκαλείται από συνεχές ρεύμα (Direct Current, DC), τη μετατροπή αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (Analog-to-Digital Converter, ADC) και τις κατάλληλες συνδέσεις με έναν μικροελεγκτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8.

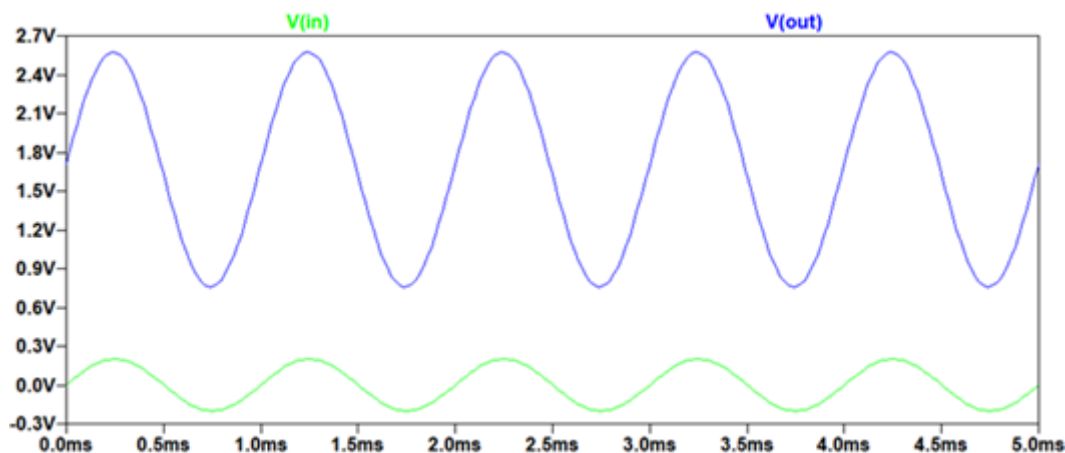


Σχήμα 2.8: Στάδια ηλεκτρονικού κυκλώματος του υδροφώνου.

Στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας, τα ηλεκτρικά αναλογικά σήματα που παράγονται από τον πιεζοηλεκτρικό αισθητήρα, υποβάλλονται σε ενίσχυση και φιλτράρισμα. Αυτές οι λειτουργίες ρύθμισης αναλογικού σήματος είναι απαραίτητες μετά την έξοδο του του αισθητήρα και πριν από την ψηφιοποίηση του σήματος για να επιτυγχάνεται καλύτερο SNR [138]. Ενσωματώνοντας τις λειτουργίες αυτές στο κύκλωμα προενίσχυσης επιτυγχάνεται η ενίσχυση του σήματος και ταυτόχρονα μειώνεται ο θόρυβος. Ο πιεζοηλεκτρικός αισθητήρας που σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων έχει σχετικά υψηλή αντίσταση εξόδου και απαιτεί ένα κύκλωμα προενίσχυσης με εξίσου υψηλή αντίσταση εισόδου. Ο θόρυβος λόγω της χαμηλής τάσης και ο θόρυβος του ρεύματος είναι βασικά χαρακτηριστικά ενός προενισχυτή (τελεστικού ενισχυτή) που χρησιμοποιήθηκε στο ηλεκτρονικό κύκλωμα του παρόντος υδροφώνου. Στο στάδιο της πρώτης ενίσχυσης επιλέχθηκε ένας συντελεστής κέρδους 3 ως αντιστάθμιση μεταξύ υψηλού SNR και αποκοπής σήματος (clipping). Δεδομένου ότι υπάρχουν πολλές πηγές ήχου στο

υποβρύχιο περιβάλλον, εκτός από τις κύριες που αποτελούν το αντικείμενο παρατήρησης, ένα κύκλωμα προενίσχυσης είναι απαραίτητο για τον επαρκή περιορισμό των ποικίλων θορύβων και την ταυτόχρονη ενίσχυση της κύριας πηγής συχνοτήτων. Η έξοδος της προενίσχυσης οδηγείται σε ένα βαθυπερατό φίλτρο με συχνότητα αποκοπής 100 kHz, με αποτέλεσμα το ικανοποιητικό φιλτράρισμα του θορύβου και τη βελτίωση του SNR.

Το επόμενο στάδιο αφορά στην επεξεργασία αναλογικού σήματος. Πιο συγκεκριμένα, στο στάδιο αυτό περιλαμβάνεται ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα το οποίο προσθέτει μία DC συνιστώσα στο ήδη υπάρχον αναλογικό προενισχυμένο σήμα, έτσι ώστε να μπορεί να λάβει χώρα περαιτέρω επεξεργασία και να αποκτήσει την κατάλληλη μορφή για την μετατροπή του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (Analog to Digital Converter - ADC). Πιο συγκεκριμένα, η ψηφιοποίηση πραγματοποιείται από έναν μικροελεγκτή ο οποίος μπορεί να διαχειριστεί τάσεις στο εύρος από 0 έως 3.3 V. Παρ' όλα αυτά, το σήμα από τα προηγούμενα στάδια περιέχει και το θετικό και το αρνητικό κομμάτι. Συνεπώς, το αρνητικό κομμάτι μπορεί να αναστραφεί στο θετικό κομμάτι προσθέτοντας στο σήμα μία DC συνιστώσα των 1.65 V (δηλαδή $3.3V/2$). Η συνιστώσα μπορεί να παραχθεί από έναν διαιρέτη τάσης, χρησιμοποιώντας μία πηγής τάσης του κυκλώματος, π.χ. ένα USB (Universal Serial Bus) και κατάλληλες αντιστάσεις, με στόχο τη δημιουργία της απαιτούμενης τιμής τάσης. Το Σχήμα 2.9 αξιολογεί την αναμενόμενη απόκριση των προαναφερθέντων αναλογικών ηλεκτρονικών που σχεδιάστηκαν για το κύκλωμα, παρουσιάζοντας το σήμα εξόδου μετά τα στάδια της προενίσχυσης, του φιλτραρίσματος και προσθήκης συνεχούς συνιστώσας (μπλε κυματομορφή) ενός ημιτονικού σήματος εισόδου της τάξεως των 200 mVpp (πράσινη κυματομορφή).



Σχήμα 2.9: Ηλεκτρικό σήμα εισόδου (πράσινη κυματομορφή) και το σήμα μετά τα στάδια της προενίσχυσης, του φιλτραρίσματος και προσθήκης συνεχούς συνιστώσας (μπλε κυματομορφή).

Μία ακόμα πολύ σημαντική διαδικασία κατά την οποία το σήμα υποβάλλεται πριν την ψηφιοποίησή του είναι ο περιορισμός του πλάτους του σήματος, με στόχο την αποτροπή των ψαλιδισμών των τάσεων (Voltage spikes) οι οποίοι μπορούν να προκληθούν εξαιτίας των υψηλών ηχητικών επιπέδων που τυχόν υπάρξουν, όπως παραδείγματος χάριν από την πρόσκρουση του υδροφώνου στον πυθμένα της θάλασσας. Δεδομένου ότι αυτές οι ξαφνικές αλλαγές των τιμών του σήματος εισόδου θα μπορούσαν να αποβούν καταστροφικές για τον μικροελεγκτή και τα ηλεκτρονικά συστήματα εν γένει, έχει εγκατασταθεί ένα στάδιο προστασίας (clipping protection stage) πριν από το στάδιο ADC. Η προστασία αυτή βασίζεται σε μία δίοδο Zener 3.3 V, επιτρέποντας τη διέλευση μόνο των σημάτων που έχουν πλάτος χαμηλότερο από 3.3 V. Επιπλέον, έχει τοποθετηθεί στο κύκλωμα μία δίοδος LED (Light – Emitting Diode), έτσι ώστε να ανάβει σε περίπτωση που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του ψαλιδισμού.

Δεδομένου ότι τα τελικά μεταδιδόμενα δεδομένα πρέπει να είναι προσβάσιμα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, η ψηφιοποίηση του σήματος είναι απαραίτητη. Γι' αυτό το λόγο σχεδιάστηκε στο Εργαστήριο ένας γρήγορος και χαμηλής κατανάλωσης μικροελεγκτής. Οι μικροελεγκτές φαίνεται να είναι η καλύτερη επιλογή για το σκοπό αυτό εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους αναλογικά με τις δυνατότητές τους και της συνδεσιμότητάς τους, αφού διαθέτουν μία θύρα USB μέσω της οποίας μπορούν εύκολα να συνδεθούν με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στην παρούσα μελέτη η χρήση της

πλακέτας ανάπτυξης Teensy 4.0 κρίθηκε κατάλληλη, καθώς προσφέρει τον επεξεργαστή ARM Cortex-M7 στη συχνότητα των 600 MHz, μία θύρα USB και μία πληθώρα ψηφιακών και αναλογικών ακίδων (pins). Το ενισχυμένο σήμα με την προσθήκη συνιστώσας DC από τα προηγούμενα στάδια οδηγείται στον μικροελεγκτή, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την ψηφιακή μετατροπή. Ο συγκεκριμένος μικροελεγκτής περιλαμβάνει έναν ενσωματωμένο ADC μετατροπέα με ανάλυση 12-bit και δέχεται δείγματα από αναλογικό σήμα σε ρυθμό δειγματοληψίας 44.1 kHz χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες βιβλιοθήκες ήχου.

Ένας βασικός στόχος της παρούσης έρευνας είναι η ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης ακουστικής συσκευής, η οποία είναι φορητή και μπορεί να λειτουργήσει στο πεδίο. Συνεπώς, κατά το σχεδιασμό των ηλεκτρονικών δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στη συσκευή παροχής ηλεκτρικού ρεύματος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πλακέτα ανάπτυξης που χρησιμοποιήθηκε διαθέτει μία θύρα USB η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεταφορά τόσο ρεύματος, όσο και δεδομένων μεταξύ του αισθητήρα και της εξωτερικής συσκευής, όπως είναι ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής. Αυτή η πηγή ρεύματος μπορεί επίσης να καλύψει όλες τις απαιτήσεις ρεύματος και τάσης όλων των ηλεκτρονικών στοιχείων της αναπτυχθείσας συσκευής. Με άλλα λόγια, ολόκληρη η συσκευή που αναπτύχθηκε μπορεί να λειτουργήσει απλώς συνδέοντάς την σε υπολογιστικά συστήματα μέσω θύρας USB.

2.6 Ολοκληρωμένη συσκευή υδροφώνου

Όλα τα ηλεκτρονικά που χρειάζονται για τη διαδικασία της εξόδου του υδροφώνου, καθώς επίσης και η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, τοποθετήθηκαν σε μία πλακέτα 50 mm × 90 mm PCB (Printed Circuit Board). Επιπροσθέτως, δεδομένου ότι ο κύριος στόχος του υδροφώνου είναι η λειτουργία του στο πεδίο, τα ηλεκτρονικά περιβλήματα θα πρέπει να είναι εξίσου αδιάβροχα. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιήθηκε ένα περίβλημα IP68, ώστε να μπορεί να εμπεριέχει την αναπτυγμένη PCB πλακέτα (Σχήμα 2.10). Επιπλέον, το περίβλημα διαθέτει ένα καλώδιο USB που συνεισφέρει στην επικοινωνία και την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Συνεπώς, η ολοκληρωμένη συσκευή είναι συμπαγής και μπορεί να συνδεθεί σε μία πληθώρα εξοπλισμών όπως

είναι οι καταγραφείς δεδομένων, οι καταγραφείς ακουστικών σημάτων, ή οι υπολογιστές, χρησιμοποιώντας μόνο ένα καλώδιο USB. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτό το στάδιο, η ανάπτυξη ενός αδιάβροχου περιβλήματος δεν ενέπιπτε στο πλαίσιο της παρούσης έρευνας. Επομένως, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων τα ηλεκτρονικά τοποθετήθηκαν κοντά στη συσκευή λήψης δεδομένων (π.χ. ενός φορητού υπολογιστή), ενώ το υδρόφωνο βυθιζόταν στη δεξαμενή, σε απόσταση λίγων εκατοστών από τον πυθμένα.

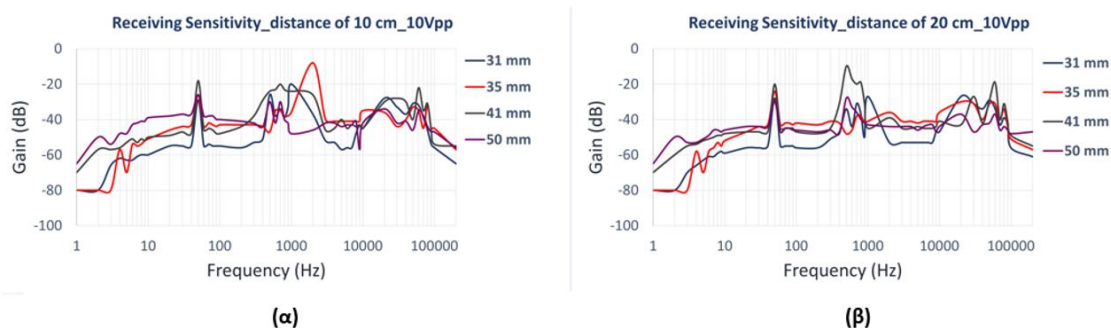


Σχήμα 2.10: Τελική συσκευή υδρόφωνου αποτελούμενη από τον αδιάβροχο ακουστικό αισθητήρα και το περίβλημα που εμπεριέχει τα ηλεκτρονικά του.

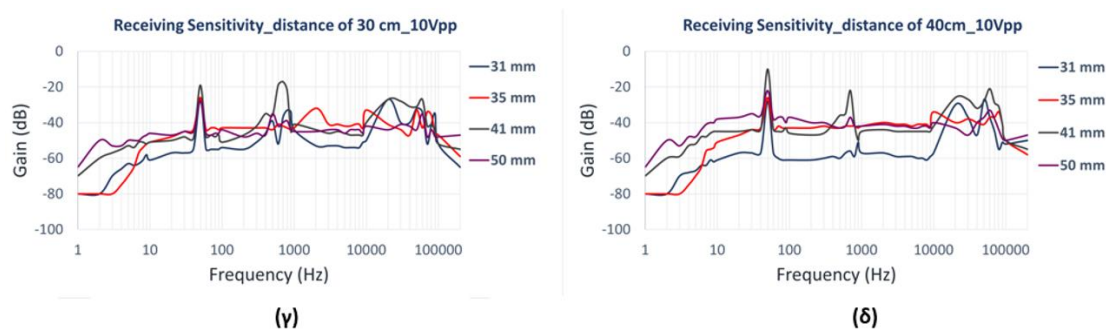
2.7 Ακουστική απόκριση

Στα Σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα συγκριτικά διαγράμματα της υποβρύχιας ακουστικής απόκρισης όλων των αισθητήριων στοιχείων που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσης έρευνας, σε απόσταση από 10 cm έως 40 cm από την πηγή ήχου. Είναι προφανές ότι το υδρόφωνο αποτελούμενο από PZT πιεζοηλεκτρικό δίσκο με διάμετρο 50mm έχει την πιο γραμμική ακουστική απόκριση, περίπου -40 dB, με τις λιγότερες ανωμαλίες στο εύρος από 0.1 Hz έως 100 kHz. Επιπλέον, η απόσταση των μορφομετατροπέων δεν είναι γραμμικά συσχετιζόμενη με το πλάτος της απόκρισης. Ο βασικός λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό έγκειται στο γεγονός ότι οι μετρήσεις δεν έλαβαν χώρα σε συνθήκες ελεύθερου πεδίου, αλλά υπό πολλαπλές ανακλάσεις, ιδίως μεταξύ 70 kHz και 100 kHz, οι οποίες δημιουργούνται εξαιτίας των τοιχωμάτων της σχετικά μικρής δεξαμενής. Στο εύρος συχνοτήτων μεταξύ 1 kHz και 3.7 kHz

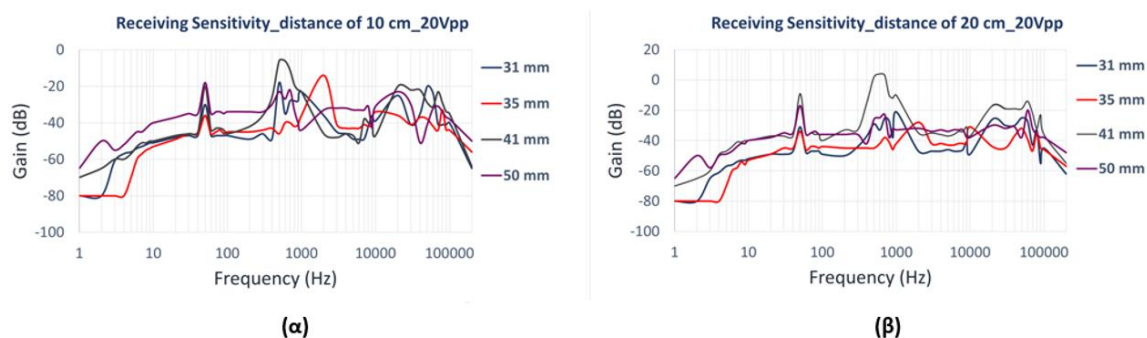
εμφανίζονται κάποιες κορυφές ως αποτέλεσμα των συχνοτήτων συντονισμού των πιεζοηλεκτρικών υλικών, όπως αναγράφεται στο εκάστοτε datasheet.



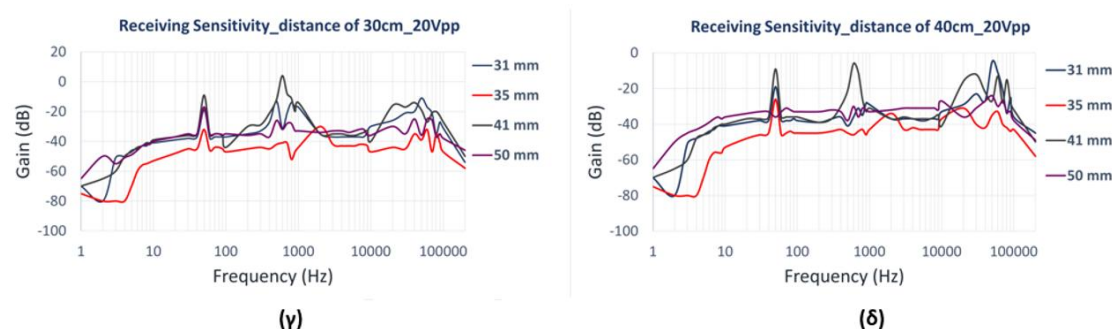
Σχήμα 2.11: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 10 Vpp στην είσοδο του πομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 20 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων.



Σχήμα 2.12: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 10 Vpp στην είσοδο του πομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 30 cm και (β) 40 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων.



Σχήμα 2.13: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 20 Vpp στην είσοδο του πομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 20 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων.

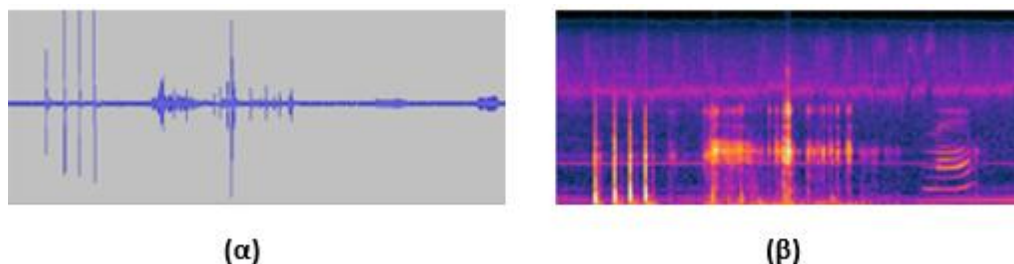


Σχήμα 2.14: Υποβρύχια ακουστική απόκριση τεσσάρων υδροφώνων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικές κάψες PZT διαφορετικής διαμέτρου, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz, με 20 Vpp στην είσοδο του πομπού από τη γεννήτρια συχνοτήτων, σε απόσταση (α) 30 cm και (β) 40 cm μεταξύ των δύο μορφομετατροπέων.

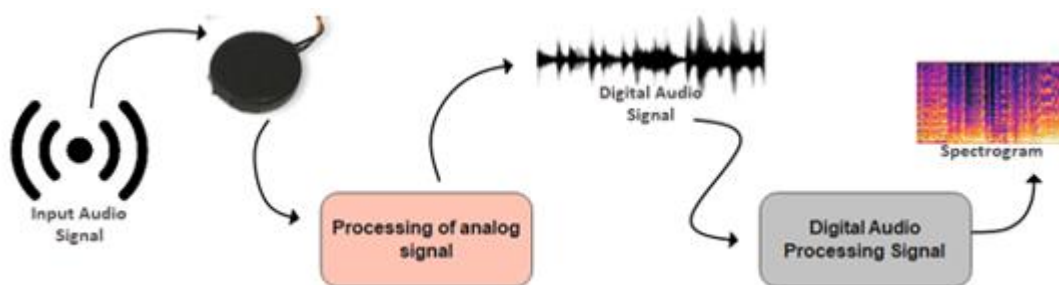
2.8 Ψηφιακή επεξεργασία σήματος

Η συσκευή που αναπτύχθηκε μπορεί να λειτουργήσει σαν κάρτα ήχου με συνδεδεμένη είσοδο ήχου, δηλαδή το υδρόφωνο. Χρησιμοποιώντας ένα τυπικό λογισμικό ήχου, το ληφθέν σήμα μπορεί να καταγραφεί και να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία. Επίσης, το σήμα μπορεί να απεικονιστεί ως ακουστική κυματομορφή ή φασματογράφημα. Κατά συνέπεια, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τους ηχογραφημένους ήχους και τις πηγές ήχου που τις δημιουργούν. Ένα παράδειγμα απεικόνισης ενός καταγεγραμμένου ακουστικού σήματος αναπαρίσταται

στο Σχήμα 2.15. Στο Σχήμα 2.15(α) αναπαρίσταται η κυματομορφή του λαμβανόμενου σήματος, ενώ στο Σχήμα 2.15(β) αναπαρίσταται το φασματογράφημα αυτού. Η συνολική διαδρομή του ακουστικού σήματος η οποία έχει ανιχνευτεί δια του υδροφώνου και έχει υποστεί επεξεργασία σε διαφορετικά στάδια απεικονίζεται στο Σχήμα 2.16.



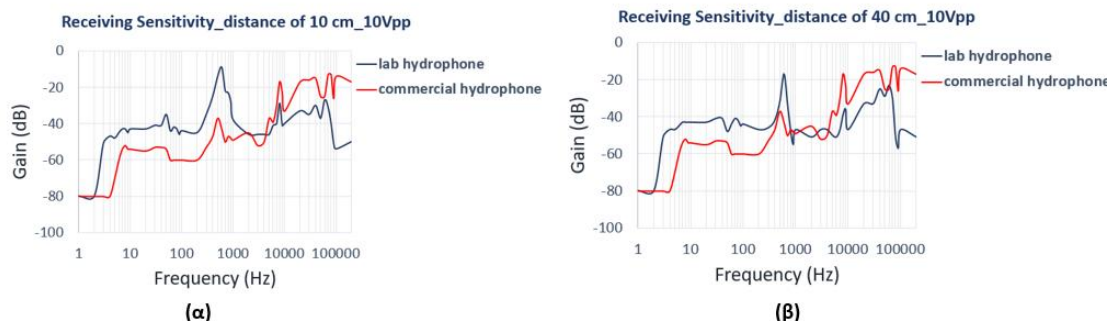
Σχήμα 2.15: Καταγεγραμμένα δεδομένα από τη συσκευή υδροφώνου (α) κυματομορφή, (β) φασματογράφημα.



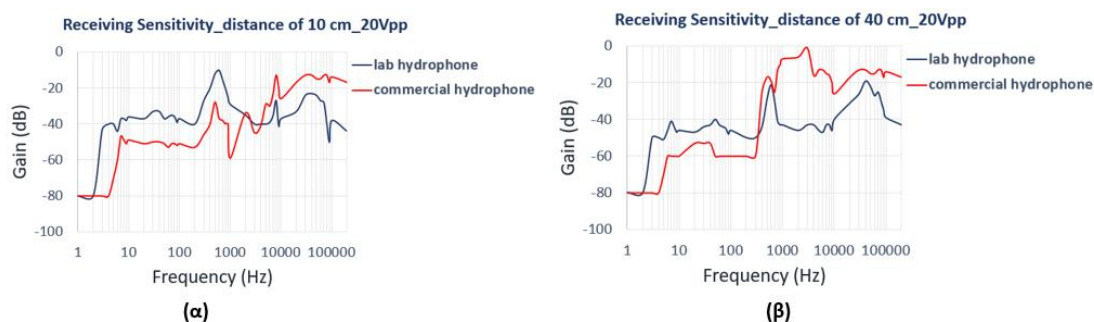
Σχήμα 2.16: Στάδια επεξεργασίας ακουστικού σήματος.

Τα Σχήματα 2.17 και 2.18 απεικονίζουν τις ακουστικές αποκρίσεις των υδροφώνων που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο αποτελούμενων από ένα πιεζοηλεκτρικό δίσκο PZT διαμέτρου 50 mm που χρησιμοποιήθηκε ως αισθητήριο στοιχείο, σε σύγκριση με ένα εμπορικό υδρόφωνο υπό τις συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω, εφαρμόζοντας την τεχνική αντικατάστασης, ως τεχνική διακρίβωσης του υδροφώνου. Συγκρίνοντας τις αποκρίσεις των δύο υδροφώνων παρατηρείται ότι η υποβρύχια ακουστική απόκριση του υδροφώνου που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο είναι καλύτερη σε σχέση με αυτήν του εμπορικού. Είναι επίσης εμφανές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ του εμπορικού υδροφώνου και του πομπού, τόσο χαμηλότερη είναι η ακουστική του απόκριση, εν αντιθέσει με το υδρόφωνο που

αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο, του οποίου η ευαισθησία δεν μειώνεται με την αύξηση της απόστασής του από τον πομπό.



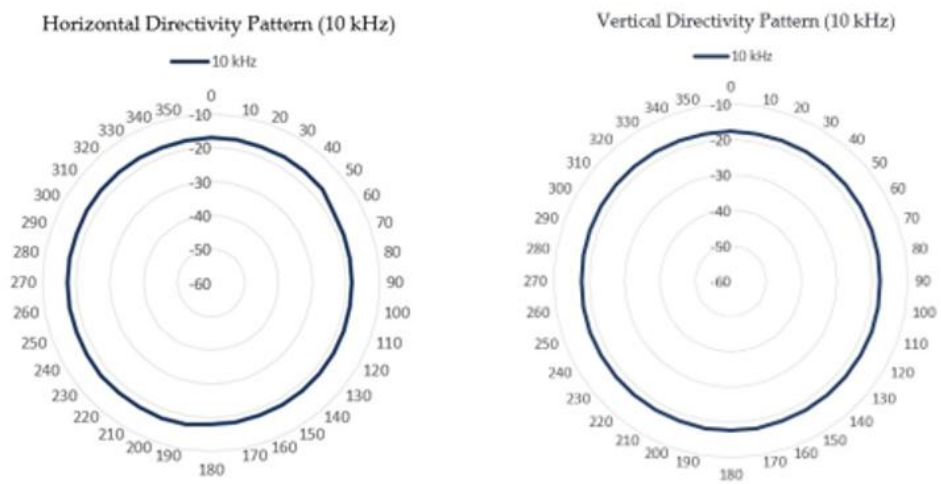
Σχήμα 2.17: Υποβρύχια ακουστική απόκριση του παθητικού υδροφώνου που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο (μπλε γραμμή) συγκριτικά με την ακουστική απόκριση του εμπορικού υδροφώνου (κόκκινη γραμμή) στα 10 Vpp, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 40 cm από τον εκπομπό.



Σχήμα 2.18: Υποβρύχια ακουστική απόκριση του παθητικού υδροφώνου που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο (μπλε γραμμή) συγκριτικά με την ακουστική απόκριση του εμπορικού υδροφώνου (κόκκινη γραμμή) στα 20 Vpp, σε απόσταση (α) 10 cm και (β) 40 cm από τον εκπομπό.

2.9 Κατευθυντικότητα και ακουστική ευαισθησία

Στο Σχήμα 2.19 απεικονίζεται η κατευθυντικότητα των υδροφώνων με αισθητήριο όργανο το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο PZT, που αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο. Κατόπιν μετρήσεων παρατηρείται ότι τα υδρόφωνα παρουσιάζουν πολυκατευθυντική υποβρύχια ακουστική απόκριση.



Σχήμα 2.19: Κατευθυντικότητα του υδροφώνου στον (α) οριζόντιο και (β) στον κάθετο άξονα στη συχνότητα των 10 kHz.

3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ SOL-GEL

3.1 Εισαγωγή

Παρά την αποτελεσματικότητα και την υψηλή ακουστική του απόκριση, το PZT αισθητήριο υλικό εμπεριέχει μόλυβδο, ο οποίος είναι τοξικός τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τον άνθρωπο. Γι' αυτό το λόγο, στο δεύτερο στάδιο της έρευνας αναπτύχθηκαν πιεζοηλεκτρικά υλικά, με στόχο την πλήρη αντικατάσταση του PZT με το BaTiO_3 . Παρ' όλο που το τιτανικό βάριο (BaTiO_3) έχει πολλά πλεονεκτήματα όσον αφορά στις δομικές και τις πιεζοηλεκτρικές του ιδιότητες, έγινε προσπάθεια αντικατάστασης του βαρίου με το στρόντιο μέσω της χημικής μεθόδου sol-gel, καθώς και τα δύο βρίσκονται στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και συνεπώς παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες αναπτύσσοντας το σύστημα μεταβλητής σύστασης $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Απώτερος στόχος ήταν η βελτίωση της ευαισθησίας και της ακουστικής απόκρισης του τελικού προϊόντος, γεγονός που θα το καθιστά κατάλληλο και αξιόπιστο για χρήση σε ακουστικές μετρήσεις και υδρόφωνα. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός των αναπτυχθέντων δοκιμών έλαβε χώρα στα αντίστοιχα εργαστήρια της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών, της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών, της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών και της Σχολής Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

3.2 Σύγκριση μεθόδων ανάπτυξης του $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.5$

Στο πρώτο στάδιο της έρευνας έγινε μελέτη και σύγκριση δύο διαφορετικών τεχνικών παρασκευής κεραμικών πιεζοηλεκτρικών υλικών $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$: της τεχνικής αντίδρασης στερεάς φάσης (*solid-state reaction*) και της τεχνικής κολλοειδούς γέλης (*sol-gel*), τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στην παρούσα ενότητα.

Για τη σύνθεση των προϊόντων μέσω της τεχνικής **αντίδρασης στερεάς φάσης (solid-state reaction)** χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια σε μορφή σκόνης:

- Ανθρακικό βάριο (BaCO_3) με καθαρότητα 99%
- Ανθρακικό στρόντιο (SrCO_3) με καθαρότητα 97%

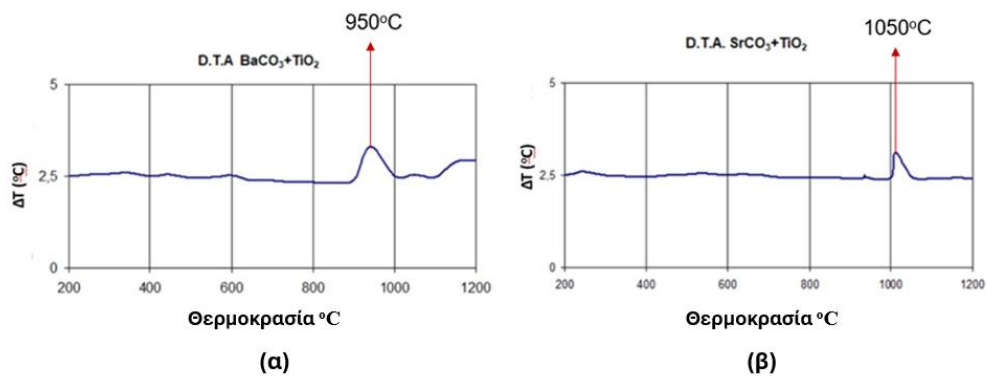
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) με καθαρότητα 99%

Για να διευκολυνθεί η αντίδραση της στερεάς φάσης απαιτείται το μέγεθος των κόκκων να είναι ομοιόμορφο και μικρό. Γι' αυτό το λόγο, οι αρχικές σκόνες υπεβλήθησαν σε υγρή λειοτρίβιση για 24 ώρες, κατά την οποία οι σκόνες τοποθετήθηκαν εντός κυλινδρικών δοχείων μαζί με απιονισμένο νερό, σε αναλογία νερού-σκονών 5:1, και ζirkονία, που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο λειοτρίβησης, η οποία έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από τις σκόνες, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η θραύση τους και είναι ανθεκτικό στη φθορά, έτσι ώστε να μην έχουμε μολύνσεις στις σκόνες. Στον Πίνακα αναγράφονται οι αναλογίες του κάθε αντιδραστηρίου που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 10: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την υγρή λειοτρίβιση.

	BaCO_3 (gr)	SrCO_3 (gr)	TiO_2 (gr)	ZrO_2 (gr)	H_2O (ml)
$\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$	43,093	-	17,5	100	200
$\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2$	-	32,41	17,5	100	200

Στη συνέχεια, οι σκόνες υπεβλήθησαν σε Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) για να εντοπιστεί η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση παραγωγής τιτανικού βαρίου και τιτανικού στροντίου αντίστοιχα, σε θερμοκρασίες από 20 έως 1200 °C, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 3.1. Από τα αποτελέσματα καθίσταται σαφές ότι η σύνθεση του ανθρακικού βαρίου λαμβάνει χώρα στους 950 °C και η σύνθεση του ανθρακικού στροντίου στους 1050 °C.

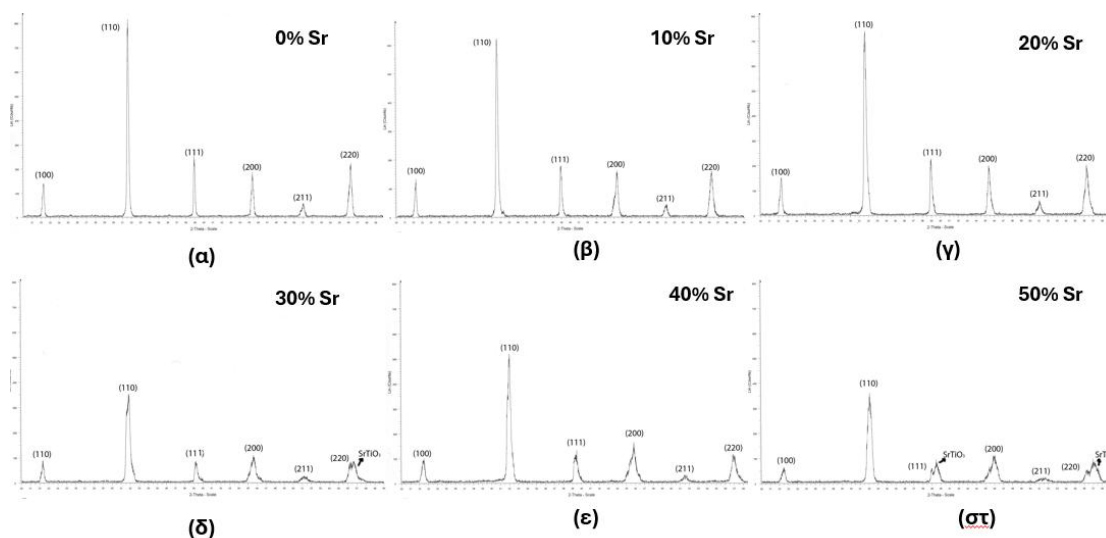


Σχήμα 3.1: Διαγράμματα DTA (α) για τη σύνθεση του BaCO₃ και (β) για τη σύνθεση του SrCO₃.

Στη συνέχεια, αναμίχθηκαν οι σκόνες για την ανάπτυξη των Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ με περιεκτικότητα στροντίου από 0 έως 50% υπεβλήθησαν σε ισοστατική πίεση των 200 MPa, για τη δημιουργία δισκίων βάρους 3 gr, διαμέτρου 3 cm και πάχους 1.5 mm και τοποθετήθηκαν εντός του φούρνου στους 1100 °C, για να λάβει χώρα η αντίδραση της στερεάς φάσης:

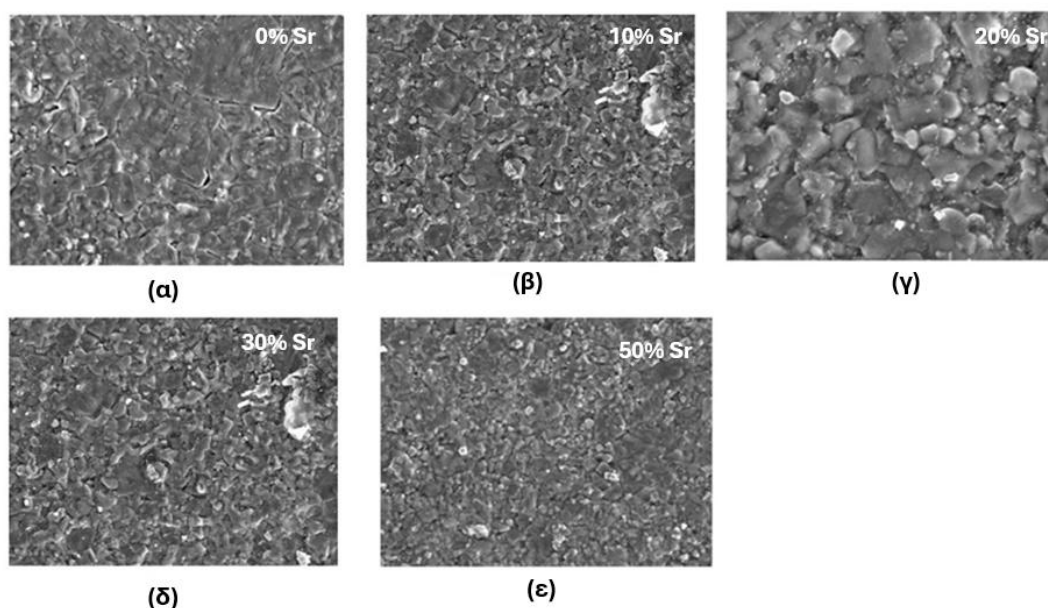


Μετά το πέρας της έψησης, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction – XRD), ενώ ελήφθησαν και οι μικρογραφίες μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στα διαγράμματα που απεικονίζονται στα Σχήματα 3.2 και 3.3, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2: Διαγράμματα XRD των $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ που παρασκευάστηκαν μέσω *sintering* για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 20 % Sr, (δ) 30% Sr, (ε) 40% Sr, (στ) 50% Sr.

Από τα παραπάνω διαγράμματα (Σχήμα 3.2) είναι προφανές ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν περοβσκιτική δομή, με επικρατούντα προσανατολισμό τον (110). Στις χαμηλές περιεκτικότητες του στρόντιου ($0 \leq x \leq 0.2$), επιτυγχάνεται ο κρυσταλλικός σχηματισμός του συστήματος και η πλήρης ενσωμάτωση του τελευταίου στον κρύσταλλο. Ωστόσο, στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες, η παρουσία της κορυφής του $SrTiO_3$, υποδεικνύει την ύπαρξη δευτερογενών φάσεων και την ανεπιτυχή μίξη του ανθρακικού βαρίου με το ανθρακικό στρόντιο.



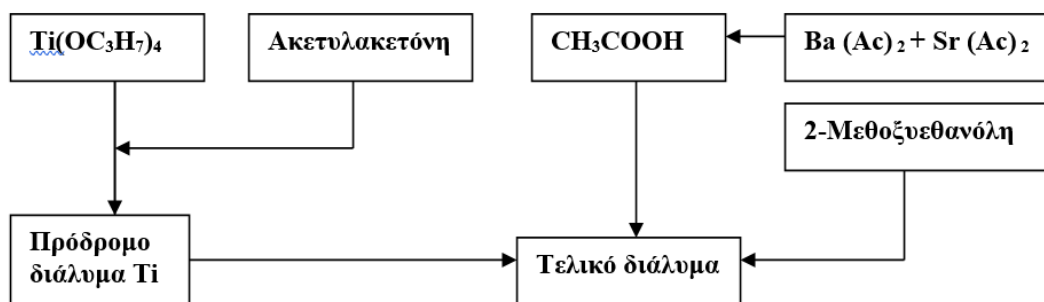
Σχήμα 3.3: Μικρογραφίες SEM των $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ που παρασκευάστηκαν μέσω *sintering* για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 30 % Sr, (δ) 40% Sr, (ε) 50% Sr.

Από τις μικρογραφίες των δειγμάτων που ελήφθησαν από το SEM (Σχήμα 3.3), είναι προφανές ότι τα υλικά που παρασκευάστηκαν με αυτήν την τεχνική εμφανίζουν ομοιόμορφες μικροδομές και έχουν σχηματιστεί επιτυχώς οι λαιμοί μεταξύ των ατόμων.

Όσον αφορά στην παρασκευή των πιεζοηλεκτρικών υλικών $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$, ($0 \leq x \leq 0.5$), με την τεχνική **sol-gel**, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

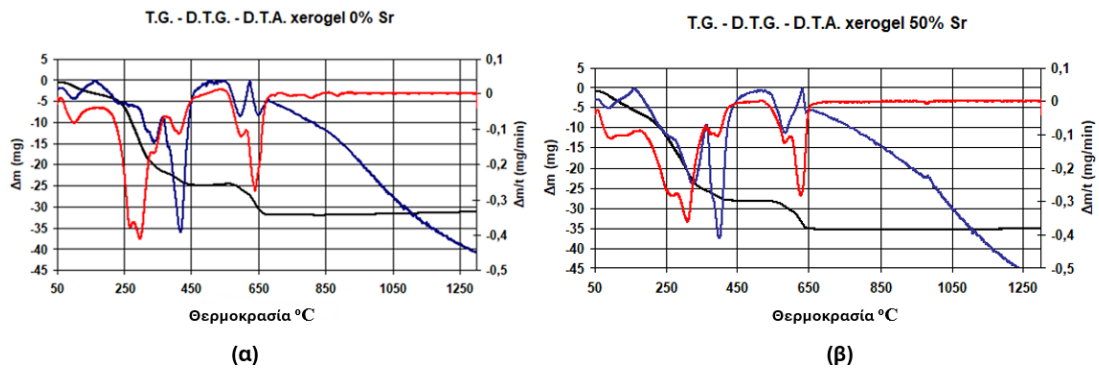
- Οξικό βάριο ($Ba(CH_3COO)_2$) καθαρότητας 99%.
- Οξικό στρόντιο ($Sr(CH_3COO)_2$) καθαρότητας 97%.
- Titanium isopropoxide ($Ti(OC_3H_7)_4$) καθαρότητας 97%.
- Ακετυλακετόνη ($CH_3COCH_2COCH_3$) με καθαρότητα 99,5%.
- Οξικό οξύ (CH_3COOH) με καθαρότητα 99,8%.
- 2-Μεθοξυεθανόλη ($C_3H_8O_2$) καθαρότητας 99,5%.

Στο Σχήμα 3. 4 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το διάγραμμα παρασκευής των δοκιμίων με τη συγκεκριμένη τεχνική.



Σχήμα 3.4: Στάδια παρασκευής των $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ με την τεχνική sol-gel.

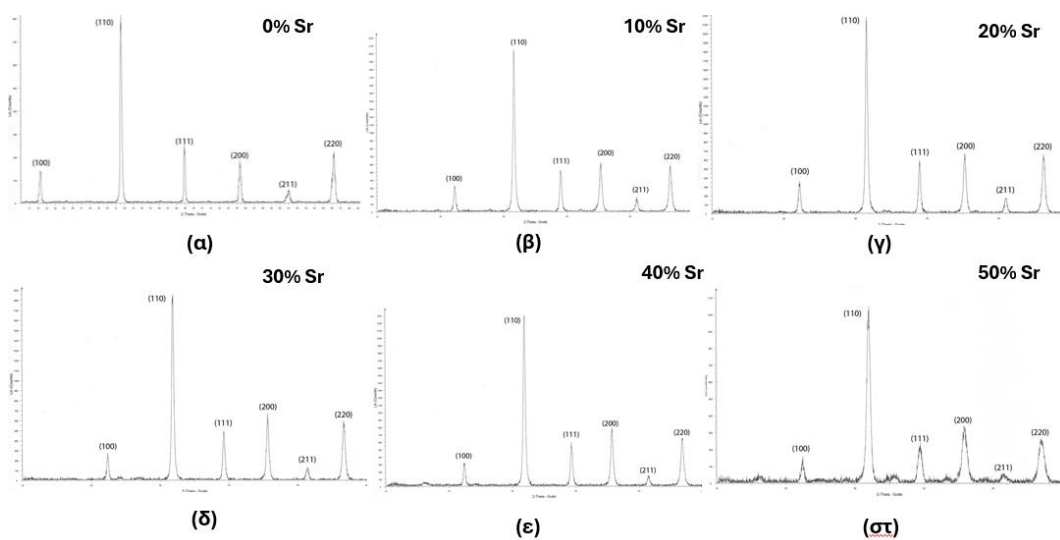
Σκοπός ήταν η δημιουργία 0.1mol τελικού προϊόντος, άρα οι αρχικές ποσότητες ήταν 0.1mol titanium isopropoxide και 0.1mol οξικού βαρίου και στροντίου. Το titanium isopropoxide αναμείχθηκε με την ακετυλακετόνη σε μοριακή αναλογία $\frac{1}{2}$ για το σχηματισμό ενός ζελοειδούς συμπλέγματος. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε στη θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου μισή ώρα. Οι σκόνες οξικού βαρίου και στροντίου διαλύθηκαν σε 200 ml οξικού οξέως σε θερμοκρασία 60 °C. Απιονισμένο νερό προστέθηκε στο διάλυμα σε μοριακή αναλογία $\frac{1}{4}$ για να προωθηθεί η διαδικασία διάλυσης των σκονών. Για κάθε διαφορετική σύσταση στροντίου στο τελικό προϊόν χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες οξικού βαρίου και οξικού στροντίου. Το πρόδρομο διάλυμα (Ba, Sr) εισήχθη μέσα στο πρόδρομο διάλυμα του titanium isopropoxide και κατόπιν ανάδευσης για μισή ώρα προστέθηκε η 2-μεθοξυεθανόλη. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η ξήρανση των διαλυμάτων, στους 120°C για την απομάκρυνση των οργανικών υγρών ενώσεων και τη δημιουργία του στερεού ιζήματος (xerogel). Το ιζήματα λειοτριβήθηκαν έτσι ώστε να αποτελούν λεπτόκοκκες σκόνες ώστε να είναι πιο εύκολη η μετέπειτα επεξεργασία τους. Κατόπιν τούτου, τα δείγματα $BaTiO_3$ και $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ υπεβλήθησαν σε Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis – TGA), Διαφορική Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Differential Thermogravimetric Analysis – DTG) και Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis – DTA), για να γίνει ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών στις οποίες γίνεται η αποσύνθεση των οργανικών καθώς επίσης και οι αντιδράσεις για το σχηματισμό του τιτανικού βαρίου-στροντίου. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο θερμοκρασιακό εύρος από 50 έως 1300 °C, με ρυθμό ανόδου 2 °C.



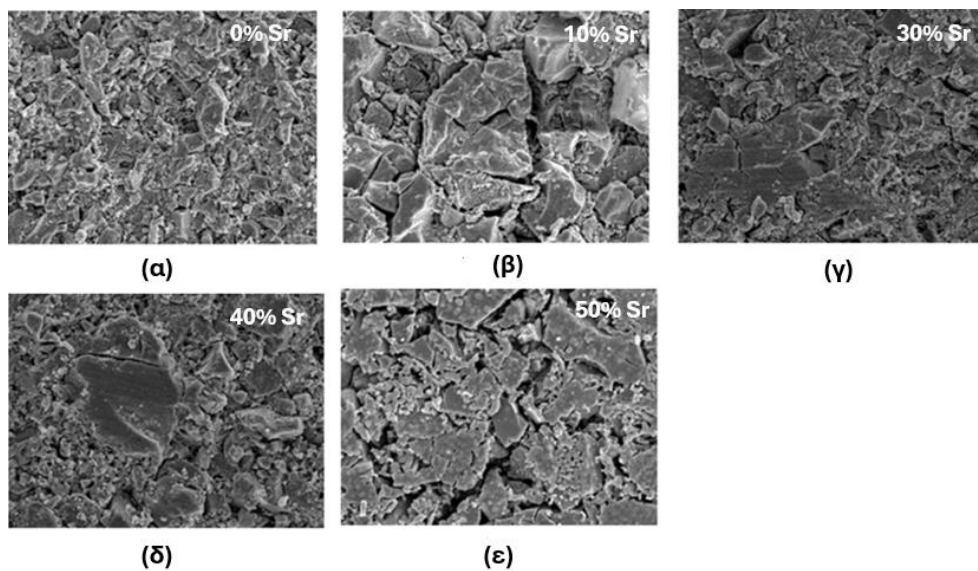
Σχήμα 3.5: Διαγράμματα TG (μαύρη γραμμή)– DTG (κόκκινη γραμμή) – DTA (μπλε γραμμή) των xerogel (α) $BaTiO_3$, (β) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5, μέχρι τους 160 °C, λαμβάνει χώρα η εξάτμιση του νερού και άλλων υγρών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται μία αξιοσημείωτη απώλεια της μάζας κάτω από τους 300 °C, λόγω της εξάτμισης των εναπομειναντων οργανικών διαλυμάτων στα xerogels. Επιπλέον, οι κορυφές που εμφανίζονται στην καμπύλη DTA επιβεβαιώνουν την αποσύνθεση των καρβοξυλίων και αλκοξειδίων. Στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 300 και 400 °C σχηματίζονται ανθρακικές ενώσεις και οξείδια, όπως είναι το $BaCO_3$ και το TiO_2 αντίστοιχα. Πέρα από τους 450 °C έχουμε μία επίπεδη περιοχή στη καμπύλη TGA, που σταματά στους 550 °C όπου έχουμε πτώση της μάζας, που συμβαδίζει με εξωθερμικές κορυφές στην καμπύλη DTA.

Στην επόμενη φάση της πειραματικής διαδικασίας έλαβε χώρα η έψηση των xerogels στα δείγματα στους 750 °C για 1.5 ώρες με ρυθμό ανόδου 5 °C/min σε περιβάλλον αέρα για την παραγωγή τιτανικού βαρίου – στροντίου (Barium Strontium Titanate - BST). Έπειτα τα δείγματα υπεβλήθησαν σε ισοστατική πίεση με τη χρήση μονοαξονικής πρέσας για τη δημιουργία δισκίων πάχους 1.5 mm και διαμέτρου 2 cm και έπειτα υπεβλήθησαν σε επιπλέον έψηση στους 1500 °C για 2 ώρες, για την ολοκλήρωση της πυροσυσσωμάτωσης. Για να εξακριβωθεί ότι πράγματι δημιουργήθηκε η επιθυμητή κρυσταλλική φάση έγινε κρυσταλλογραφική εξέταση των ψημένων δειγμάτων με την περίθλαση ακτίνων X (XRD) και ελήφθησαν μικρογραφίες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.6 και 3.7 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.6: Διαγράμματα XRD των $Ba(1-x)Sr_xTiO_3$ που παρασκευάστηκαν μέσω sol-gel για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 20 % Sr, (δ) 30% Sr, (ε) 40% Sr, (στ) 50% Sr.



Σχήμα 3.7: Μικρογραφίες SEM των $Ba(1-x)Sr_xTiO_3$ που παρασκευάστηκαν μέσω sol-gel για περιεκτικότητες (α) 0% Sr, (β) 10 % Sr, (γ) 30 % Sr, (δ) 40% Sr, (ε) 50% Sr.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.6 τα δείγματα παρουσιάζουν περοβσκιτική δομή, με επικρατούντα προσανατολισμό τον (110). Με τη χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής όμως, απουσιάζουν οι επιπλέον κορυφές του ανθρακικού βαρίου και οξειδίου του τιτανίου και εμφανίζονται μόνο οι κορυφές του BST. Αυτό υποδεικνύει τον επιτυχή σχηματισμό του τιτανικού βαρίου-στροντίου και την πλήρη ενσωμάτωση του τελευταίου στον κρύσταλλο σε όλες τις συγκεντρώσεις του στροντίου.

Όσον αφορά στις μικρογραφίες που ελήφθησαν από το SEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την τεχνική sol-gel όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 3.7, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα δείγματα εμφανίζουν ανομοιομόρφες μικροδομές με την παρουσία συσσωματωμάτων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η παρουσία του στροντίου, η μικροδομή φαίνεται να βελτιώνεται και να μετατρέπεται σε πιο ομοιογενή. Συνεπώς, η αύξηση της περιεκτικότητας του στροντίου φαίνεται να έχει ευεργετική επίδραση στα μικροδομικά χαρακτηριστικά του υλικού, η οποία ενδεχομένως να οδηγεί σε βελτιωμένη απόδοση του υλικού σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

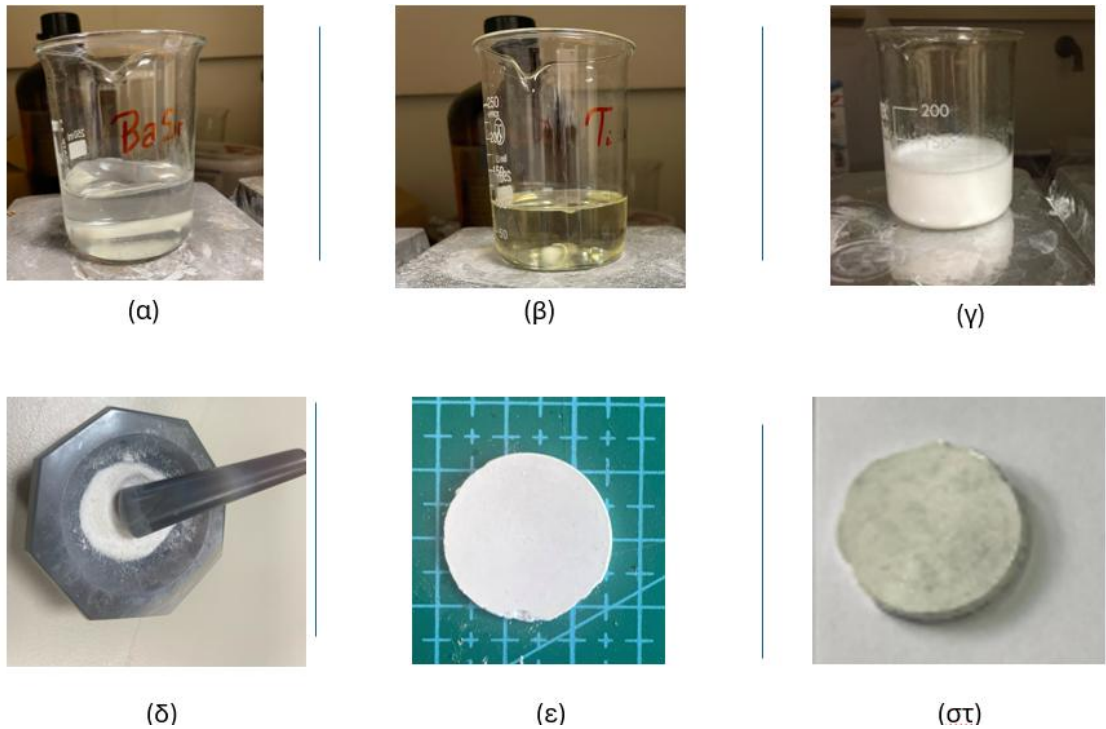
Συγκρίνοντας την τεχνική αντίδρασης στερεάς φάσης με την τεχνική sol-gel, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι με την τελευταία μπορούν να παρασκευαστούν προϊόντα υψηλότερης καθαρότητας, καθώς η πρώτη ενδέχεται να οδηγήσει στο σχηματισμό ανεπιθύμητων ανθρακικών ενώσεων και οξειδίων και να μην καταστεί επιτυχής η πλήρης ενσωμάτωση του στροντίου στον κρύσταλλο. Γι' αυτό το λόγο, τα δείγματα που μελετήθηκαν στη συνέχεια στην παρούσα Διατριβή αναπτύχθηκαν με την εν λόγω μέθοδο.

3.3 Ανάπτυξη $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.8$

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα της μελέτης που αναλύθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, στο τελευταίο στάδιο της έρευνας της παρούσης διατριβής, αναπτύχθηκαν κεραμικά πιεζοηλεκτρικά υλικά $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$), με την τεχνική sol-gel.

Ακολουθώντας, λοιπόν, την τεχνική αυτή, επιτυγχάνεται η δημιουργία του αρχικού διαλύματος (sol), το οποίο μετά το πέρας της διαδικασίας της ξήρανσης οδηγεί στη δημιουργία της γέλης (gel). Στη συνέχεια, τα gels τοποθετήθηκαν εντός του ξηραντήρα στους 120 °C για 6 ώρες, με απώτερο στόχο την εξάτμιση των οργανικών ενώσεων και την μετατροπή του συστήματος σε μορφή σκόνης. Ακολούθως, με τη χρήση ενός μύλου κονιοποίησης αποτελούμενη από αχάτη (agate), οι σκόνες υπεβλήθησαν σε περαιτέρω άλεση, με αποτέλεσμα τη μετατροπή τους σε λεπτόκοκκα υλικά. Ακολούθησε το στάδιο της έψησης των σκονών στους 700 °C για 2 ώρες δημιουργώντας τα xerogels, ώστε να λάβουν χώρα οι απαραίτητες αντιδράσεις για το σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Στη συνέχεια, τα xerogels μετατράπηκαν σε πιεζοηλεκτρικά δισκία διαμέτρου και πάχους 20 και 2 χιλιοστών αντίστοιχα με την εφαρμογή ισοστατικής πίεσης 300 Mpa. Το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας είναι η πυροσυσσωμάτωση, η οποία επιτυγχάνεται με την έψησή τους στους 1200 °C για 8 ώρες. Στο Σχήμα 3.8 παρατίθενται τα στάδια παρασκευής των πιεζοηλεκτρικών δισκίων $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ με την τεχνική sol-gel.

Τέλος, όλα τα δείγματα υπεβλήθησαν στην τεχνική χαρακτηρισμού περιθλάσης ακτίνων X (X-ray Diffraction - XRD), για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής τους δομής και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Differential Resonator Spectroscopy – DRS) για τον προσδιορισμό και τη μελέτη των διηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Τα δείγματα $BaTiO_3$, $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ και $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ υπεβλήθησαν ενδεικτικά στην τεχνική χαρακτηρισμού της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) για τον προσδιορισμό της μικροδομής τους και ελήφθησαν πληροφορίες που σχετίζονται με τη στοιχειακή τους ανάλυση μέσω του EDAX. Τα δείγματα $BaTiO_3$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ υπεβλήθησαν επιπλέον στην τεχνική χαρακτηρισμού της Θερμοβαρυμετρικής και Θερμιδομετρικής Ανάλυσης (Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry - TG-DSC), για τον εντοπισμό των ακριβών θερμοκρασιών στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι απαραίτητες αντιδράσεις.



Σχήμα 3.8: Στάδια παρασκευής πιεζοηλεκτρικών δισκίων μέσω της τεχνικής sol-gel: (α) Πρόδρομο διάλυμα Ba-Sr (sol), (β) Πρόδρομο διάλυμα Ti (sol), (γ) δημιουργία γέλης (gel), (δ) άλεση των σκονών με τη χρήση ενός μύλου κονιοποίησης (ε) δημιουργία δισκίου μετά την έψηση του δείγματος στους 700 °C για δύο ώρες και κατόπιν υποβολής του σε ισοστατική πίεση, (στ) δισκίο κατόπιν της διαδικασίας της πυροσυνσώματωσης.

Παρακάτω ακολουθεί η περιγραφή της πειραματική διαδικασία παρασκευής κεραμικών στερεών υλικών μεταβλητής σύστασης $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) με την τεχνική sol-gel [139]. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή όλων των δειγμάτων είναι τα εξής:

- Barium Acetate, $[\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)]$: FW = 255.43 g/mol , d = 2.47
- Tetrabutyl titanate $[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}]$: FW = 340.35 gr/mol, d = 0.9900
- Strontium acetate $[\text{Sr}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$, FW = 214.72
- Acetic Acid, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$: FW = 60.05 gr/mol, d = 1.049 gr/ml
- Ethanol, $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]$: FW: 46.069 gr/mol, d = 0.789 gr/ml

Στον Πίνακα 11 καταγράφονται οι αναλογίες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στο πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε για την ανάπτυξη τιτανικού βαρίου.

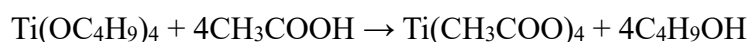
Πίνακας 11: Χημικά αντιδραστήρια για την παρασκευή του BaTiO₃.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ	MOLES
Barium Acetate	0.1
Tetrabutyl Titanate	0.1
Acetic Acid	0.8
Absolute Ethanol	0.6

Για την ανάπτυξη του τιτανικού βαρίου (BaTiO₃), αρχικά αναμίχθηκαν 0.1 mol ανθρακικού βαρίου, 0.6 mol αιθανόλης και 0.3 mol οξικού οξέος στους 25 °C, μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης διάλυση του πρώτου. Παράλληλα, 0.1 mol tetrabutyl titanate αναδεύτηκαν σε 90 ml 36% οξικού οξέος στους 25 °C, μέχρις ότου το διάλυμα να ομογενοποιηθεί. Έπειτα, έλαβε χώρα η έγχυση του πρόδρομου διαλύματος του βαρίου στο πρόδρομο διάλυμα του τιτανίου και πραγματοποιήθηκε η μετάβαση στο δεύτερο στάδιο της μεθόδου, δημιουργώντας την επιθυμητή γέλη (gel).

Όσον αφορά στο πρώτο διάλυμα, το tetrabutyl titanate (TBT) είναι μία πρόδρομη ουσία, η οποία είναι υπεύθυνη για την παροχή ιόντων Ti⁴⁺ και χρησιμοποιείται συχνά για τη σύνθεση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂). Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως διαλύτης και βοηθά στη διάλυσή του, όπως επίσης και στον έλεγχο του ιξώδους του διαλύματος, συμβάλλοντας στην ομοιογενή ανάμειξη. Το οξικό οξύ δρα ως καταλύτης και σταθεροποιητής του συστήματος, προλαμβάνοντας την υπερβολικά ταχεία υδρόλυση και αποφεύγοντας τον πολυμερισμό του.

Κατά την αντίδραση του TBT με το οξικό οξύ, μία από τις ομάδες (-OC₄H₉) αντικαθίσταται από μία οξική ομάδα (-OOCCH₃), παράγοντας βουτανόλη (C₄H₉OH) ως υποπροϊόν, σύμφωνα με την αντίδραση:

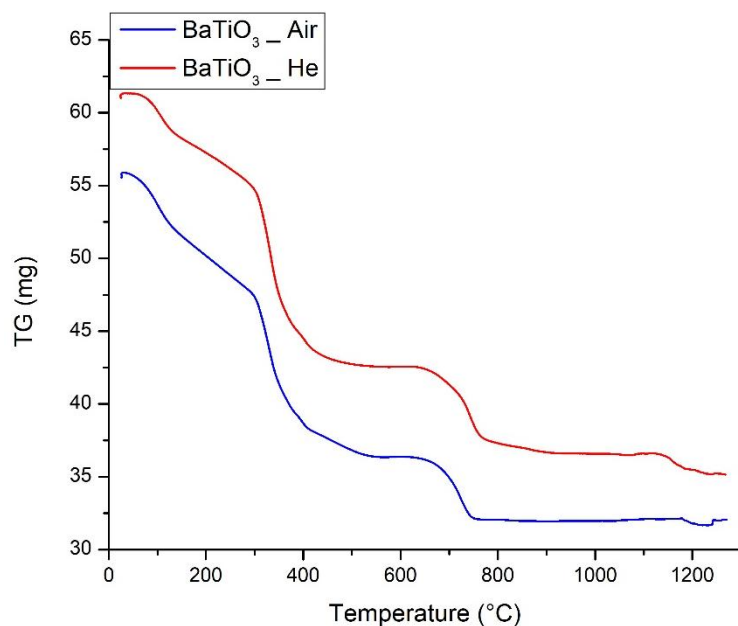


Το οξικό βάριο $[\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)]$ και το οξικό οξύ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ μπορούν να υποστούν θερμική αποσύνθεση ή αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Η αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) δρα ως διαλύτης στη χημική αντίδραση, δημιουργώντας ένα πρόδρομο διάλυμα Ba.

Ακολούθως έγινε μελέτη υποκατάστασης του βαρίου με το στρόντιο για την παρασκευή των $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ με περιεκτικότητα στρόντιου από 0 έως 80%.

3.4 Θερμοβαρυμετρική και Θερμιδομετρική Ανάλυση (TG-DSC)

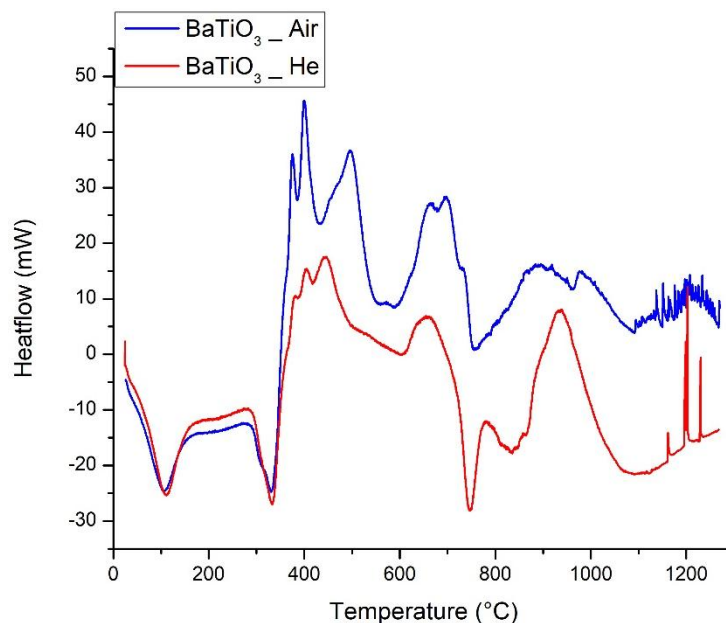
Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται τα διαγράμματα που ελήφθησαν από τις τεχνικές Θερμοβαρυμετρικής (TG) και Θερμιδομετρικής Ανάλυσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) που προέκυψαν από τις μετρήσεις των xerogels που δημιουργήθηκαν μετά το πέρας της ξήρανσης. Οι συγκεκριμένες τεχνικές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι απαραίτητες χημικές αντιδράσεις και κατ' επέκτασιν στην εξακρίβωση των συνθηκών σύνθεσης για την παρασκευή των επιθυμητών τελικών προϊόντων.



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα TG του δείγματος BaTiO_3 σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας.

Στο Σχήμα 3.9 απεικονίζεται το διάγραμμα της μέτρησης TG του δείγματος BaTiO_3 που έλαβε χώρα στον αέρα και σε αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες από 20 έως 1200 °C. Σύμφωνα με αυτό, αποκαλύπτεται μία πολυσταδιακή αποσύνθεση που εξαρτάται από το είδος της ατμόσφαιρας, καθώς εντοπίζονται διακριτές μεταβολές στη μάζα με την αύξηση της θερμοκρασίας και στις δύο περιπτώσεις, ενώ παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά στη θερμική τους συμπεριφορά εξαιτίας της διαφορετικής περιβάλλουσας ατμόσφαιρας.

Αναλύοντας τις παραπάνω καμπύλες TG, παρατηρείται η εμφάνιση τεσσάρων διακριτών περιοχών απώλειας μάζας και στις δύο συνθήκες. Και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 300 °C εμφανίζεται η πρώτη μείωση της μάζας που σχετίζεται με την εξάτμιση του προσροφημένου νερού και οργανικών πτητικών ενώσεων. Μεταξύ των θερμοκρασιών από τους 300 έως περίπου τους 580 °C παρατηρείται περαιτέρω απώλεια, πιθανώς εξαιτίας της αποδόμησης οργανικών καταλοίπων ή υδροξυλομάδων. Η θερμοκρασιακή περιοχή από 580 έως 780 °C αντιστοιχεί στην αποσύνθεση ανθρακικών ενώσεων όπως το BaCO_3 , με έκλυση CO_2 . Στην τελευταία θερμοκρασιακή περιοχή, από 800 έως 1200 °C, παρατηρείται σταθεροποίηση της μάζας του υπολειπόμενου υλικού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συνολική απώλεια της μάζας σε συνθήκες αέρα είναι 24.184 mg που αντιστοιχεί στο 37.3% της αρχικής. Στις συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, η απώλεια μάζας είναι περίπου 26,106 mg (~40.3% της αρχικής). Παρά το γεγονός ότι η οξειδωτική ατμόσφαιρα (αέρας) θεωρείται συχνά ότι ευνοεί την εντονότερη θερμική αποσύνθεση, τα αποτελέσματα TG δείχνουν ότι η εναπομείνασα μάζα του δείγματος ήταν υψηλότερη στον αέρα παρά στο αδρανές ήλιο. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι υπό οξειδωτικές συνθήκες, τα οργανικά ή ενδιάμεσα υπολείμματα μετατρέπονται σε σταθερά οξείδια (όπως BaTiO_3), αυξάνοντας την τελική μάζα. Αντιθέτως, σε αδρανές περιβάλλον, η απουσία οξυγόνου επιτρέπει την απομάκρυνση περισσότερων πτητικών ειδών ή/και την αποσύνθεση ενδιάμεσων φάσεων, οδηγώντας σε μεγαλύτερη καθαρή απώλεια μάζας. Συνεπώς, η υψηλότερη εναπομείνασα μάζα στον αέρα υποδεικνύει πιο αποτελεσματικό σχηματισμό σταθερής τελικής φάσης.



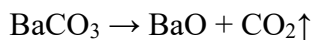
Σχήμα 3.10: : Διάγραμμα DSC του δείγματος BaTiO_3 σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας.

Το DSC διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10 επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τεχνικής TG που αναφέρθηκαν παραπάνω, μέσω της εμφάνισης χαρακτηριστικών ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, τόσο υπό συνθήκες αέρα, όσο και σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, οι αρχικές ενδόθερμες μεταβολές που εμφανίζονται στις χαμηλές θερμοκρασίες $\sim 50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ σχετίζονται με την αποβολή νερού και την εξάτμιση οργανικών ενώσεων, όπως είναι το οξικό οξύ και η αιθανόλη, κατάλοιπα της παρασκευής του BaTiO_3 που παρασκευάστηκε με την τεχνική sol-gel.

Στο θερμοκρασιακό εύρος των $300\text{ }^\circ\text{C}$ και $500\text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρείται σημαντική μείωση της ενθαλπίας, η οποία οφείλεται στην καύση των οργανικών ενώσεων, τη διάσπαση του $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, και την πλήρη αποσύνθεση των βουτυλομάδων και το σχηματισμό CO_2 και H_2O (ενδεχομένως και CO , ή C , σε συνθήκες ατελούς καύσης).

Οι εξώθερμες μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στους $\sim 400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ υποδεικνύουν οξειδώσεις ή φάσεις ανασχηματισμού. Οι περαιτέρω κορυφές στο θερμοκρασιακό εύρος από 500 έως $800\text{ }^\circ\text{C}$, λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση του TiO_2 και η αντίδρασή του με το BaCO_3 για το σχηματισμό του BaTiO_3 . Επίσης, μεταξύ $800\text{ }^\circ\text{C}$ και $900\text{ }^\circ\text{C}$ το

BaCO₃ που έχει δημιουργηθεί αποσυντίθεται δημιουργώντας BaO και CO₂, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 900 °C οι κορυφές που εμφανίζονται σχετίζονται με πιθανές φασικές μεταβάσεις, ή την πλήρη κρυστάλλωση του BaTiO₃, καθώς η καμπύλη σταθεροποιείται, υποδηλώνοντας την απουσία περαιτέρω απώλειας μάζας. Το δείγμα στον αέρα εμφανίζει εντονότερες εξώθερμες κορυφές, επιβεβαιώνοντας την αυξημένη δραστικότητα υπό την παρουσία οξυγόνου. Σε περιοχές όπου καταγράφονται φυσικές διεργασίες, όπως είναι η εξάτμιση, ή η αφυδάτωση, η συμπεριφορά του δείγματος παραμένει παρόμοια και στις δύο ατμόσφαιρες.

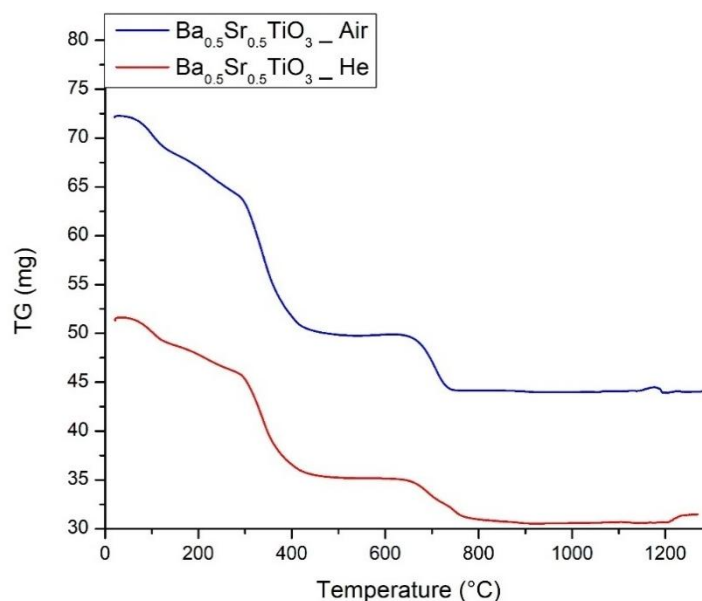
Αναλύοντας εκτενέστερα τα αποτελέσματα της DSC μέτρησης του δείγματος σε συνθήκες αέρα, παρατηρείται ότι από τους 281.52 °C μέχρι τους 374.84 °C παρουσιάζεται μία ενδόθερμη αντίδραση αποσύνθεσης του οξικού βαρίου με κορυφή στους 334.6 °C, γεγονός που σηματοδοτεί την απομάκρυνση οργανικών οξικών ομάδων, σχηματίζοντας ανθρακικό βάριο και την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και οργανικών πτητικών προϊόντων απορροφώντας 163.752 J/gr. Η αντίδραση συνεχίζεται έως τους 398.97° με απορρόφηση 15.954 J/g η οποία οφείλεται στην πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων των οργανικών ενώσεων.

Επιπλέον, μεταξύ των 400 και 600 °C στο δείγμα που χαρακτηρίστηκε υπό αδρανείς συνθήκες εμφανίζονται ήπιες ενδόθερμες κορυφές εξαιτίας της θερμικής αποσύνθεσης και κρυστάλλωσης του TiO₂. Αντίστοιχα, στο δείγμα που μελετήθηκε υπό συνθήκες αέρα εμφανίζονται εξώθερμες μεταβολές στην περιοχή των 450 – 550 °C που οφείλονται στην καύση των οργανικών συστατικών και την οξείδωση μεταλλικών ή ανόργανων συστατικών. Στους 495.18 μέχρι τους 660.98 °C συνεχίζεται η κρυστάλλωση του TiO₂ και πιθανώς αρχίζει η αντίδραση με το BaCO₃, απορροφώντας 232.681 J/g. Μεταξύ 600 °C και 700 °C, παρατηρούνται εξώθερμες κορυφές που σχετίζονται με υπολειπόμενες οξειδώσεις, την ολοκλήρωση της κρυσταλλοποίησης και τη σταθεροποίηση των φάσεων. Από τους 700 °C έως τους 800 °C, η κρυσταλλική δομή

του BaTiO_3 έχει επιτευχθεί και σταθεροποιηθεί, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την εξασθένιση των εξώθερμων μεταβολών.

Αντίθετα, υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, οι μεταβολές είναι πιο ήπιες, με τις κορυφές να αποδίδονται σε εξάτμιση υπολειπόμενων πτητικών ουσιών και μεταβολές ανόργανων φάσεων. Το έντονο ενδόθερμο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα από τους 667.63 έως τους 780.56 °C και κατά το οποίο απορροφώνται 71.12 J/g, σχετίζεται με τη αποσύνθεση του BaCO_3 σε BaO . Αξίζει να σημειωθεί πως αν και βάσει της βιβλιογραφίας η αποσύνθεση του ανθρακικού βαρίου (BaCO_3) σε οξείδιο του βαρίου (BaO) καταγράφεται στους 800-900 °C, σύμφωνα με την ανάλυση XRD του δείγματος, η συγκεκριμένη αντίδραση φαίνεται να ξεκινά στους 700 °C, πιθανώς λόγω της ταυτόχρονης αντίδρασης με το TiO_2 .

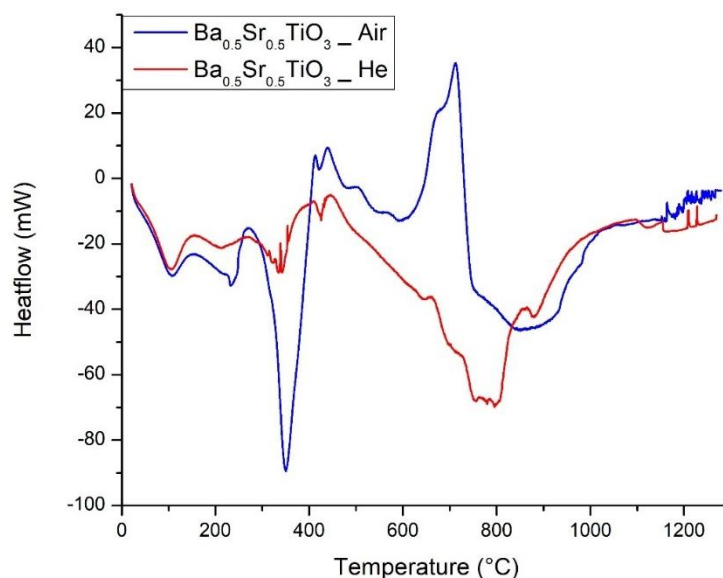
Συγκρίνοντας τις δύο συνθήκες συμπεραίνουμε ότι η παρουσία οξυγόνου διευκολύνει το σχηματισμό της περοβσκιτικής κρυσταλλικής δομής του BaTiO_3 σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, επιταχύνοντας και ενισχύοντας τις θερμικές αντιδράσεις μέσω καύσης των οργανικών καταλοίπων. Σε αδρανείς συνθήκες, οι αντιδράσεις είναι ηπιότερες, με ενδεχόμενη παραμονή οργανικών ενώσεων. Κατά συνέπεια, η παρασκευή ενός καθαρότερου BaTiO_3 καθίσταται πιο εύκολη σε συνθήκες αέρα.



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα TG του δείγματος $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας.

Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται το θερμοβαρυμετρικό διάγραμμα (TG) του δείγματος $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, το οποίο μετρήθηκε τόσο σε συνθήκες αέρα, όσο και σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας στο θερμοκρασιακό εύρος από 20 έως 1200 °C. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προκύπτει ότι και αυτό το υλικό παρουσιάζει μία πολυσταδιακή απώλεια μάζας, χαρακτηριστική της αποσύνθεσης των επιμέρους συστατικών του, η οποία κορυφώνεται σε διακριτές θερμοκρασιακές περιοχές. Η πρώτη μεταβολή παρατηρείται έως περίπου τους 300 °C και αποδίδεται στην απομάκρυνση προσροφημένου νερού και πτητικών οργανικών ενώσεων. Στη συνέχεια, μεταξύ περίπου 300 και 600 °C, λαμβάνει χώρα μία δεύτερη φάση απώλειας, που πιθανώς σχετίζεται με την αποδόμηση οργανικών καταλοίπων ή υπολειμμάτων της σύνθεσης, καθώς και την αρχική θερμική αποσταθεροποίηση ανθρακικών ενώσεων. Η ελάχιστη τιμή της μάζας παρατηρείται γύρω στους 950 °C, πιθανότατα λόγω της πλήρους αποσύνθεσης των ανθρακικών φάσεων όπως είναι το $BaCO_3$ ή το $SrCO_3$, με ταυτόχρονη έκλυση CO_2 . Από τους 1000 °C και άνω, η καμπύλη παρουσιάζει σταθεροποίηση, υποδηλώνοντας τον σχηματισμό του τελικού σταθερού κεραμικού πλέγματος του $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$.

Η αρχική μάζα του δείγματος σε συνθήκες αέρα ήταν 66.4 mg, ενώ η τελική μάζα ανήλθε στα 38.15 mg, γεγονός που αντιστοιχεί σε συνολική απώλεια 28.28 mg ή αλλιώς, στο 42.59 % της αρχικής μάζας. Το δείγμα που μετρήθηκε υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας παρουσίασε συνολική απώλεια μάζας 21.01 mg, δηλαδή ποσοστό 40.8% της αρχικής του μάζας, η οποία ήταν 51.5 mg. Η υπολειπόμενη μάζα στο τέλος της ανάλυσης ήταν 30.77 mg, (ποσοστό 59.74 %). Η απώλεια μάζας σε αυτήν την περίπτωση ξεκινά ήπια έως περίπου τους 300 °C, υποδεικνύοντας την απομάκρυνση προσροφημένου νερού και πτητικών οργανικών ενώσεων. Μεταξύ 300 και 600 °C σημειώνεται σταδιακή περαιτέρω απώλεια που αποδίδεται στην αποσύνθεση οργανικών καταλοίπων ή υπολειμμάτων συνθετικών πρόδρομων υλικών. Η σημαντικότερη μεταβολή καταγράφεται έως περίπου τους 1170 °C, που σχετίζεται με τη θερμική αποδόμηση ανθρακικών φάσεων, όπως SrCO_3 και BaCO_3 , και την έκλυση CO_2 . Από τους 1000 °C και άνω, η καμπύλη σταθεροποιείται, υποδεικνύοντας τη θερμική σταθερότητα του τελικού κεραμικού πλέγματος. Παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν του τιτανικού βαρίου παρατηρήθηκε και στο σύνθετο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, όπου η εναπομείνασα μάζα μετά από TG ανάλυση υπό αέρα ήταν επίσης υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή υπό αδρανές ήλιο. Το γεγονός αυτό ενισχύει την υπόθεση ότι η οξειδωτική ατμόσφαιρα ευνοεί τον σχηματισμό σταθερών οξειδικών φάσεων, περιορίζοντας την καθαρή απώλεια μάζας, σε αντίθεση με την αδρανή ατμόσφαιρα, όπου η θερμική αποσύνθεση οδηγεί στην απομάκρυνση πτητικών ειδών και χαμηλότερη υπολειμματική μάζα.



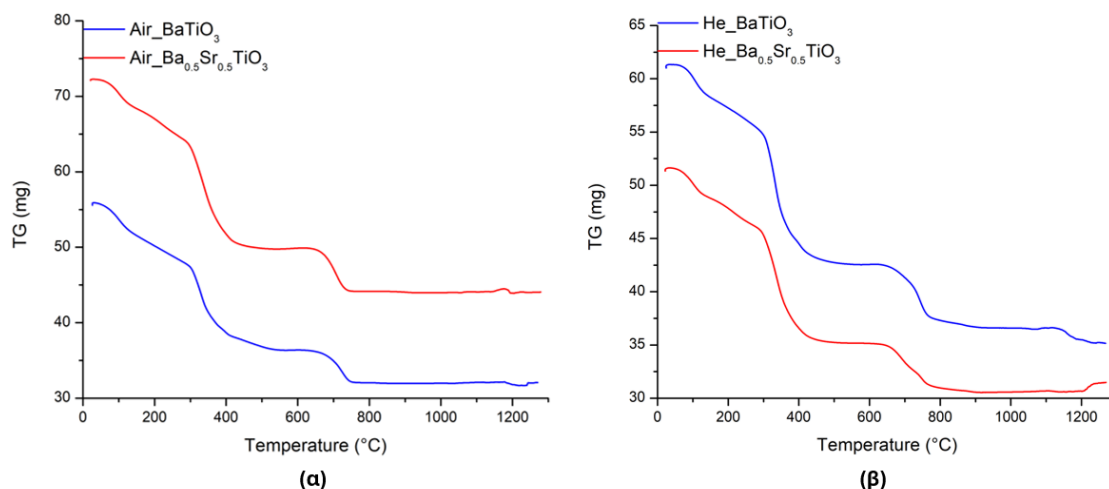
Σχήμα 3.12: Διάγραμμα DSC του δείγματος $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ σε συνθήκες αέρα και αδρανούς ατμόσφαιρας.

Στο Σχήμα 3.12 παρατίθεται το θερμιδομετρικό διάγραμμα DSC του δείγματος $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ σε αδρανή ατμόσφαιρα και σε ατμόσφαιρα αέρα. Όσον αφορά στην πρώτη περίπτωση, παρουσία ηλίου, παρατηρούνται επτά διακριτές θερμικές διεργασίες με κυρίως ενδόθερμο χαρακτήρα. Η πρώτη διεργασία εκτείνεται από τους 61.79 έως τους 155.21 °C, με μέγιστο θερμικής ροής στους 104.3 °C και απορρόφηση θερμότητας 58.9 J/g, η οποία αποδίδεται στην εξάτμιση προσροφημένου νερού και πτητικών οργανικών ενώσεων. Ακολουθεί μία δεύτερη, ηπιότερη ενδόθερμη μεταβολή μεταξύ 158.65 και 264.47 °C (με κορυφή στους 213.47 °C), με ενθαλπία 22.484 J/g, πιθανόν λόγω διάσπασης υπολειμμάτων οργανικών πρόδρομων ουσιών. Στη συνέχεια έπεται μία τρίτη κορυφή, στους 271.45 °C, η οποία παρουσιάζει σημαντικότερη ενδόθερμη ροή (86.366 J/g) και υποδηλώνει μία μαζική θερμική αποσύνθεση, ενώ μια τέταρτη μικρότερης έντασης κορυφή (μεταξύ των 410.07 και 444.9 °C, με απορρόφηση 8.757 J/g), η οποία ενισχύει το παραπάνω εύρημα. Η σημαντικότερη ενδόθερμη διεργασία καταγράφεται μεταξύ 662 και 861.37 °C, με κορυφή στους 795.4 °C και θερμική ενθαλπία 392.166 J/g, που αποδίδεται στην αποσύνθεση ανθρακικών φάσεων ($BaCO_3$ και $SrCO_3$) και την έκλυση CO_2 . Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (1098–1154.45°C και 1225.25–1240.40 °C) παρατηρούνται ήπιες διεργασίες πιθανής αναδιάταξης της μικροδομής ή αρχικής κρυσταλλοποίησης, με μικρές θερμικές ροές. Τέλος, οι δύο

εξώθερμες κορυφές ανάμεσα στους 1207.56 και τους 1220.49 °C ενδέχεται να συνδέονται με φαινόμενα μετασχηματισμών φάσεων ή μερική αναδόμηση του πλέγματος υπό την επίδραση της θερμοκρασίας. Η απουσία οξειδωτικών μεταβολών λόγω της αδρανούς φύσης του ηλίου καθιστά τις θερμικές μεταβολές πιο ήπιες και ενδοθερμικά κυρίαρχες, σε αντίθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα σε συνθήκες αέρα.

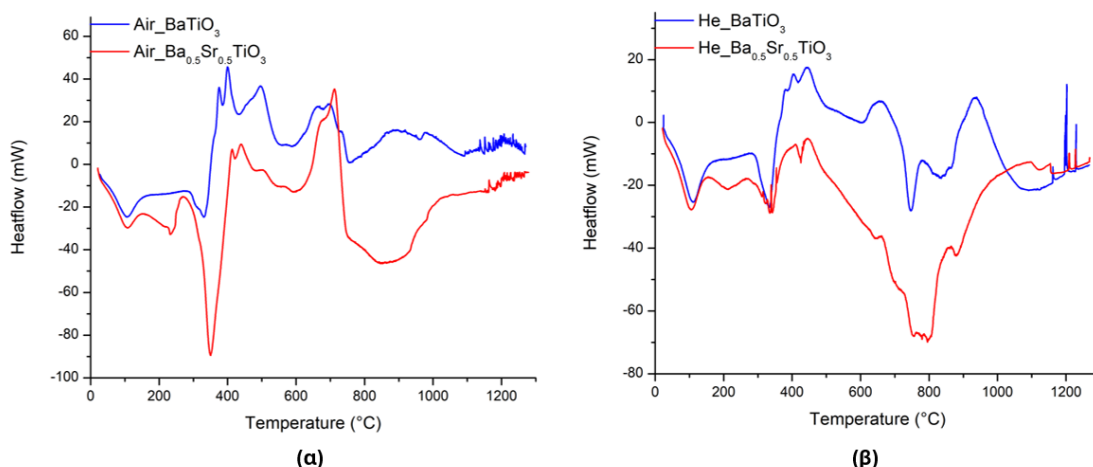
Επιπλέον, όσον αφορά στη θερμιδομετρική ανάλυση (DSC) του δείγματος $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ σε ατμόσφαιρα αέρα, το διάγραμμα αποκαλύπτει ένα σύνολο θερμικών διεργασιών με εντονότερη εξώθερμη δραστηριότητα συγκριτικά με την περίπτωση του ηλίου, γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία οξυγόνου και την ενεργοποίηση οξειδωτικών φαινομένων. Στο θερμοκρασιακό εύρος έως τους 300 °C παρατηρούνται αρχικές ενδόθερμες κορυφές, αποδιδόμενες στην απομάκρυνση προσροφημένου νερού και πτητικών οργανικών υπολειμμάτων. Εν συνεχεία, μεταξύ περίπου 300 και 450 °C, διακρίνονται ενδείξεις θερμικής διάσπασης οργανικών και ενδιάμεσων φάσεων. Η σημαντικότερη θερμική διεργασία καταγράφεται μεταξύ των 593.11 και 748 °C, όπου εμφανίζεται ευδιάκριτη εξώθερμη κορυφή, η οποία πιθανώς σχετίζεται με την οξείδωση υπολειμματικών οργανικών ενώσεων ή/και με την κρυστάλλωση της κεραμικής φάσης. Η εξώθερμη φύση αυτής της διεργασίας αποτελεί σαφή διαφοροποίηση σε σχέση με το ήλιο, όπου η απουσία οξυγόνου αποκλείει τέτοια αντίδραση. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000 °C η καμπύλη σταθεροποιείται, χωρίς εμφανή θερμικά φαινόμενα μεγάλης κλίμακας, υποδεικνύοντας ότι το υλικό έχει αποκτήσει τη σταθερή κεραμική του μορφή. Η παρουσία οξυγόνου ενισχύει τη θερμική δραστηριότητα και διαφοροποιεί ουσιαστικά τη θερμική συμπεριφορά του δείγματος σε αντίθεση με αυτήν της αδρανούς ατμόσφαιρας, επηρεάζοντας την ενθαλπία, την ένταση και τη φύση των θερμικών μετασχηματισμών.

3.4.1 Συγκριτικά διαγράμματα TG-DSC



Σχήμα 3.13 Συγκριτικά διαγράμματα TG των δειγμάτων BaTiO_3 και $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ σε συνθήκες (α) αέρα και (β) αδρανούς ατμόσφαιρας.

Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται η συγκριτική θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG) των δειγμάτων BaTiO_3 και $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ και (α) σε συνθήκες αέρα και (β) σε αδρανείς συνθήκες. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται σαφείς διαφορές στη θερμική τους συμπεριφορά, οι οποίες σχετίζονται με τη χημική τους σύσταση και τη φύση της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας. Και στις δύο συνθήκες το δείγμα $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ εμφανίζει μεγαλύτερη συνολική απώλεια μάζας σε σχέση με το BaTiO_3 , γεγονός που υποδηλώνει ότι η υποκατάσταση Ba^{2+} από Sr^{2+} ενδέχεται να ενισχύει τη θερμική αποσύνθεση, πιθανόν λόγω αυξημένης περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά ή διαφοροποιημένης σταθερότητας των φάσεων. Οι διακριτές θερμικές μεταβολές καταδεικνύουν την απομάκρυνση προσροφημένων ειδών, οργανικών καταλοίπων και ανθρακικών φάσεων σε στάδια, έως τη σταθεροποίηση πέραν των 800 °C.



Σχήμα 3.14: Συγκριτικά διαγράμματα DSC των δειγμάτων BaTiO_3 και $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ σε συνθήκες (α) αέρα και (β) αδρανούς ατμόσφαιρας.

Στο Σχήμα 3.14 παρουσιάζεται η συγκριτική θερμιδομετρική συμπεριφορά των δειγμάτων BaTiO_3 και $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ σε ατμόσφαιρα αέρα και παρουσία ηλίου. Παρατηρούνται σημαντικές διαφορές τόσο στη φύση όσο και στην ένταση των θερμικών φαινομένων, ανάλογα με τη χημική σύσταση και την ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση του αέρα, το BaTiO_3 εμφανίζει πιο έντονες και πολλαπλές ενδόθερμες και εξώθερμες μεταβολές, κυρίως στην περιοχή $300\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, γεγονός που υποδηλώνει αυξημένες αντιδράσεις αποδόμησης και πιθανή αναδιάταξη φάσεων. Αντιθέτως, το $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ παρουσιάζει πιο σταθερή θερμική συμπεριφορά, με ηπιότερες εξώθερμες κορυφές και μικρότερη θερμική ροή, γεγονός που παραπέμπει σε υψηλότερη θερμική σταθερότητα.

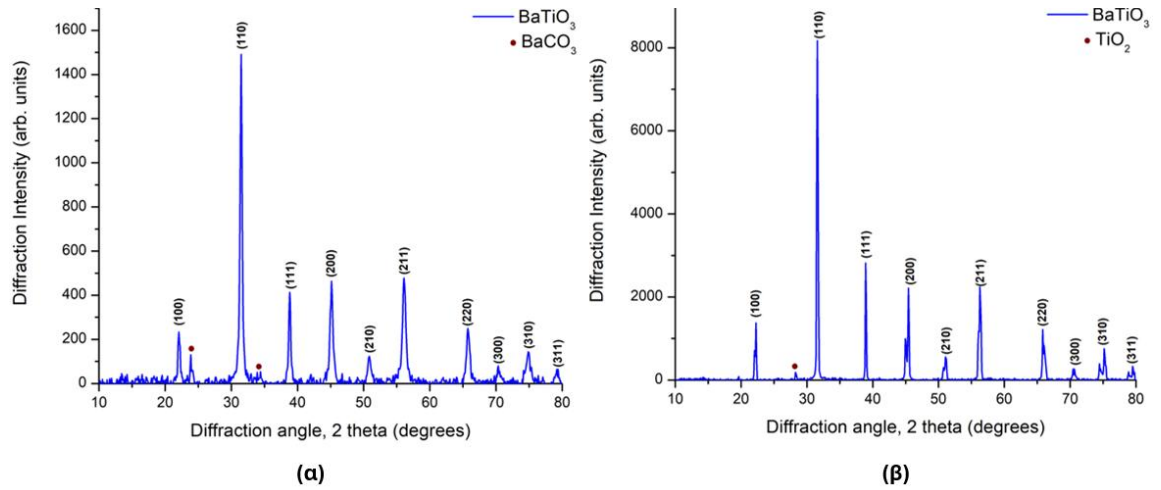
Σε συνθήκες ατμόσφαιρας ηλίου, και τα δύο δείγματα εμφανίζουν κυρίως ενδόθερμες διεργασίες, με το BaTiO_3 να εξακολουθεί να παρουσιάζει υψηλότερη θερμική δραστηριότητα και περισσότερα θερμικά γεγονότα, με έντονη ενδόθερμη κορυφή περίπου στους $800\text{ }^\circ\text{C}$. Η απουσία οξειδωτικού παράγοντα περιορίζει τις εξώθερμες αντιδράσεις, καθιστώντας την ανάλυση ενδεικτική των καθαρών θερμικών αποσυνθέσεων. Συγκρίνοντας τα δύο υλικά παρατηρούμε πως το $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ παραμένει θερμικά πιο σταθερό και στις δύο ατμόσφαιρες, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η μερική υποκατάσταση του Ba^{2+} από Sr^{2+} οδηγεί σε μετριασμό των θερμικών και φασικών μεταβολών. Τα ευρήματα αυτά, σε συνδυασμό με την TG ανάλυση,

υποδεικνύουν ότι η εισαγωγή Sr τροποποιεί σημαντικά τη θερμική σταθερότητα και τις φασικές μεταβολές του υλικού, με την επίδραση της ατμόσφαιρας να ενισχύει ή να καταστέλλει τις αντίστοιχες διεργασίες.

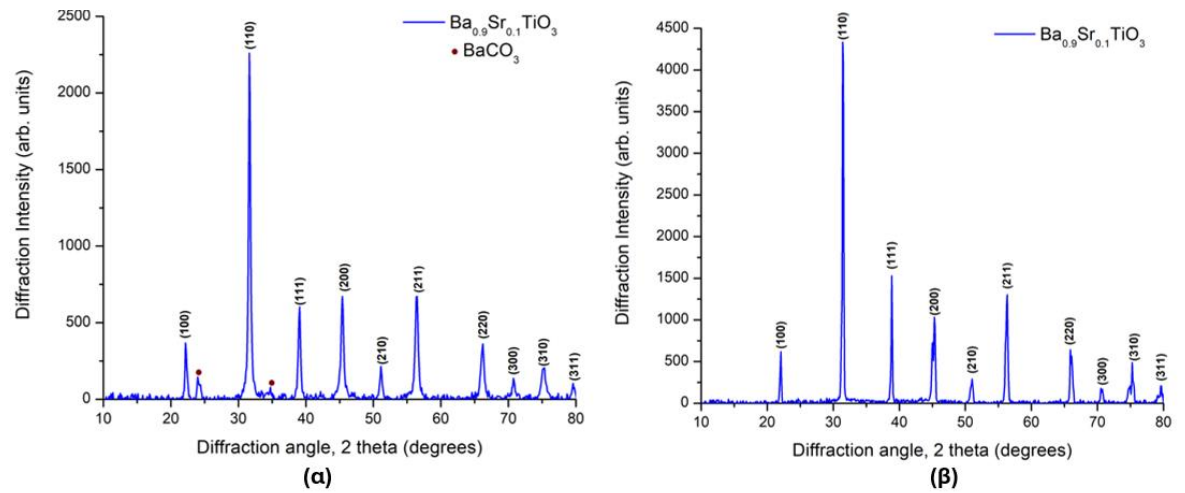
Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων σχεδιάστηκε βάσει των προαναφερθέντων αποτελεσμάτων αυτών των αναλύσεων. Η θερμοκρασία των 700 °C επελέγη ως κατάλληλη για το στάδιο της έψησης (calcination), καθώς έως εκείνη τη θερμοκρασία είχε ολοκληρωθεί η απομάκρυνση οργανικών καταλοίπων και η αποσύνθεση των ανθρακικών φάσεων, σύμφωνα με τις απώλειες μάζας και τις ενθαλπικές μεταβολές που καταγράφηκαν. Η επακόλουθη έψηση στους 1200 °C, για το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) για 8 ώρες στόχευσε στη σύντηξη των κρυσταλλικών φάσεων, την επίτευξη πλήρους κρυσταλλικότητας και τη μικροδομική ομογενοποίηση, όπως επιβεβαιώθηκε από τη μελέτη της κρυσταλλογραφίας των δειγμάτων που αναλύεται στην επόμενη ενότητα.

3.5 Κρυσταλλογραφία δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

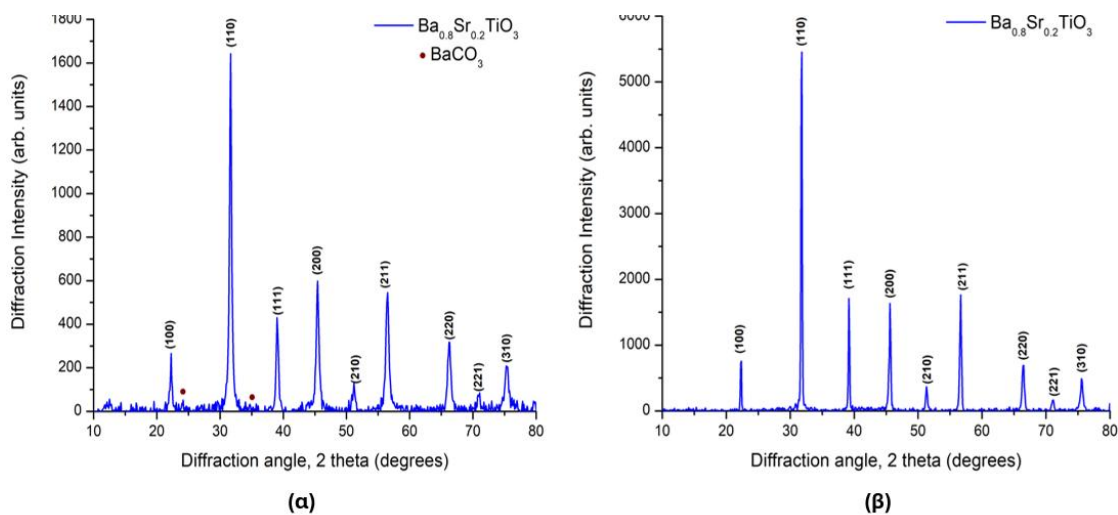
Σε αυτήν την ενότητα παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τεχνική περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction- XRD) με την οποία έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής όλων των παραχθέντων δειγμάτων αρχικά μετά το πέρας της έψησης στους 700 °C, και μετέπειτα μετά το πέρας της πυροσυσσωμάτωσης στους 1200 °C.



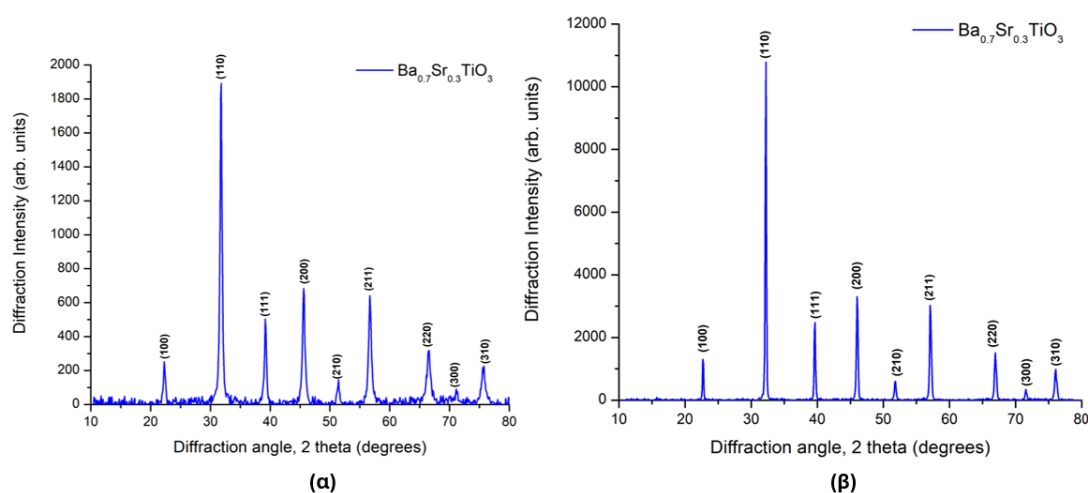
Σχήμα 3.15: Διάγραμμα XRD του BaTiO_3 (α) μετά την έψηση (calcination), (β) μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



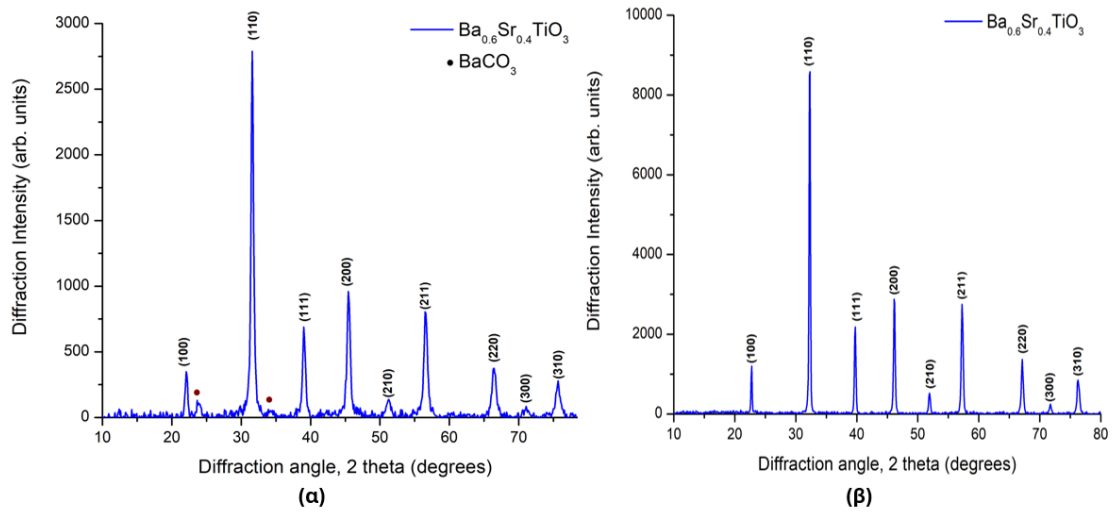
Σχήμα 3.16: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



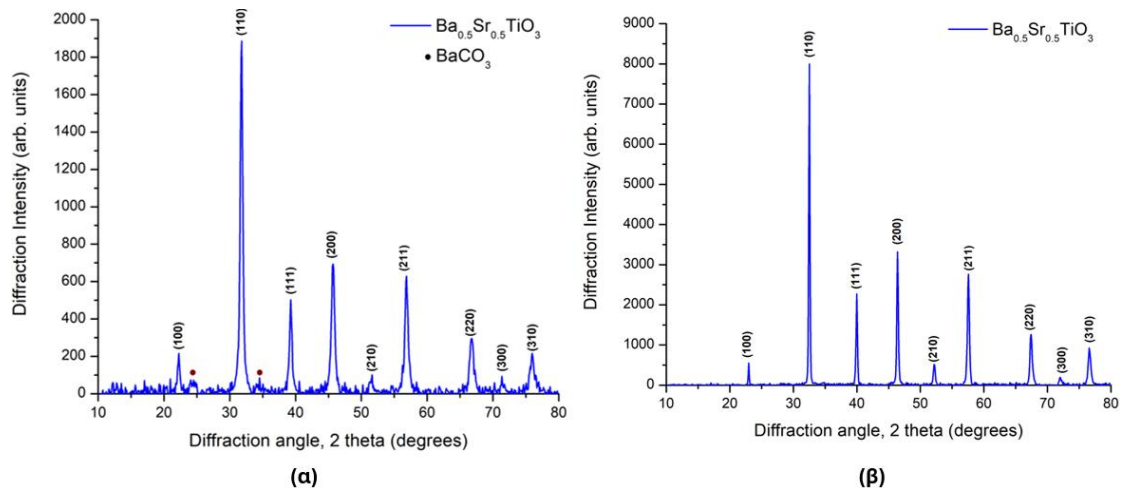
Σχήμα 3.17: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



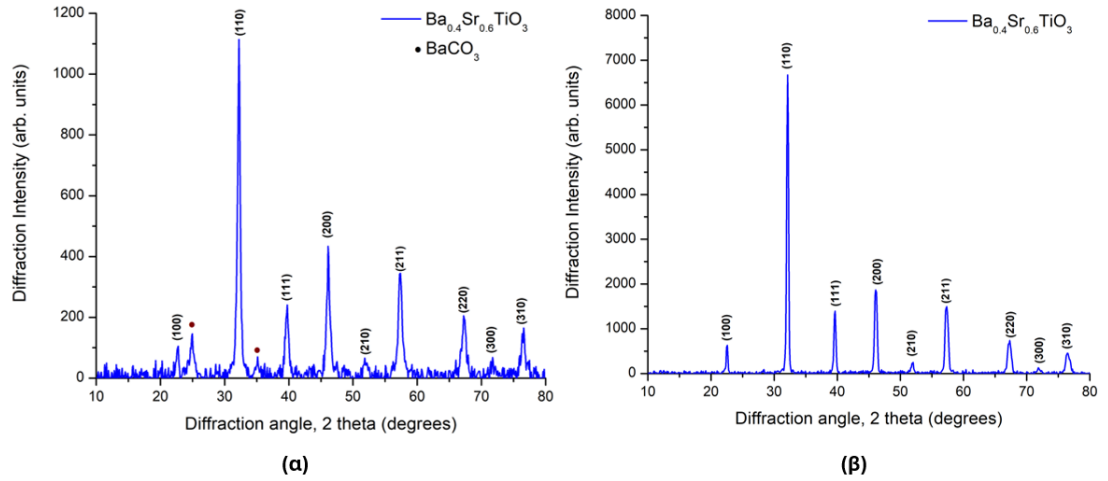
Σχήμα 3.18: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



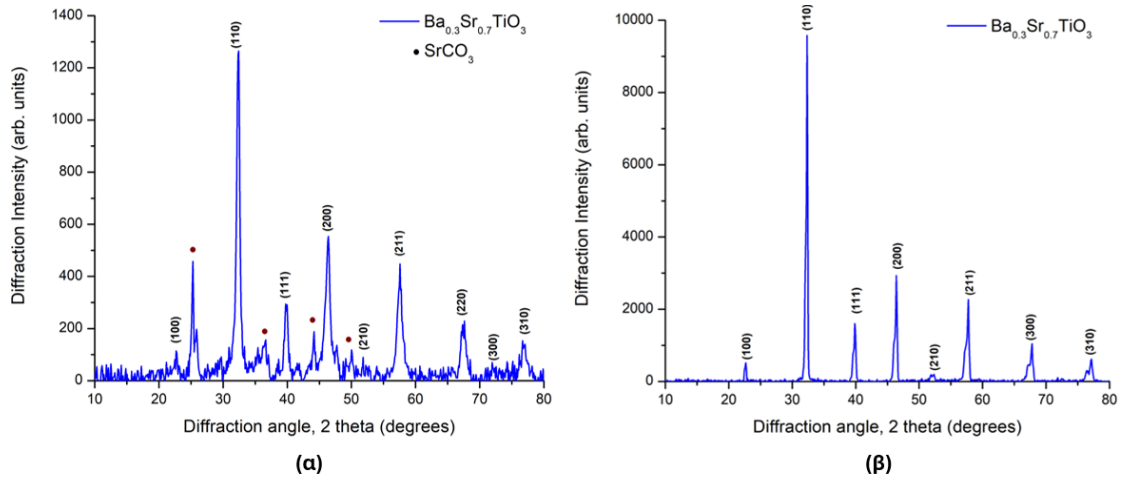
Σχήμα 3.19: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



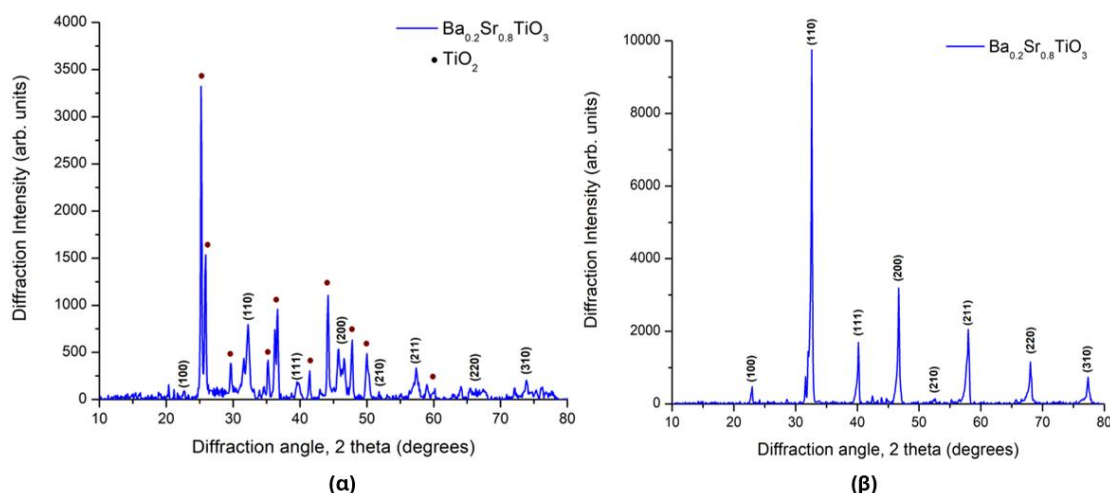
Σχήμα 3.20: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



Σχήμα 3.21: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



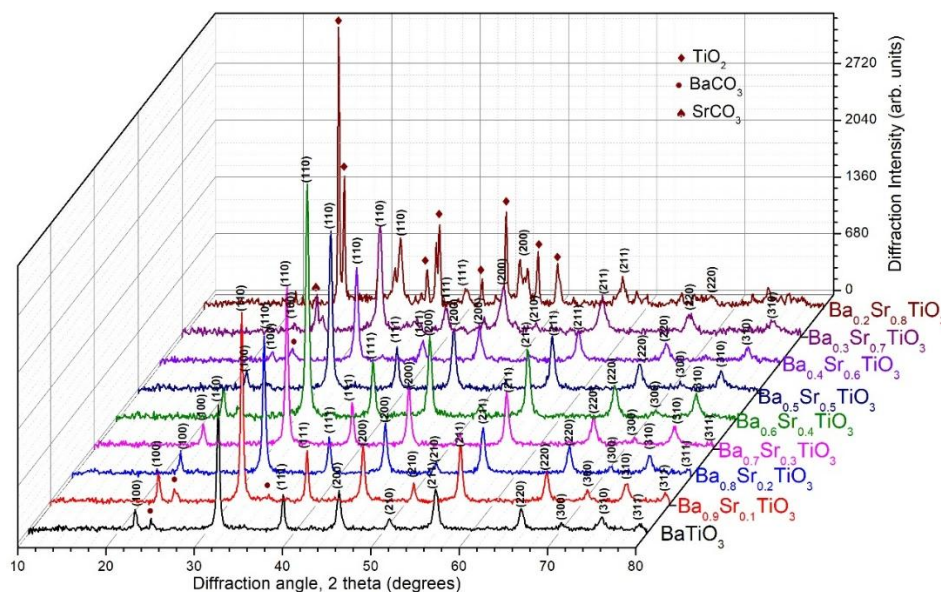
Σχήμα 3.22: Διάγραμμα XRD του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).



Σχήμα 3.23: Διάγραμμα XRD του $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ (α) σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination), (β) σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).

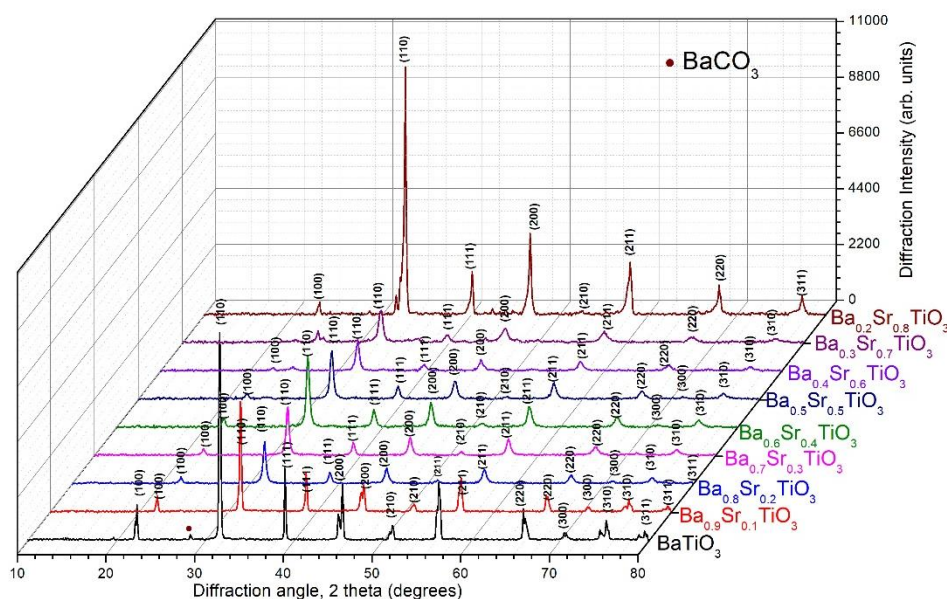
Σύμφωνα με τα διαγράμματα που παρατίθενται στα παραπάνω Σχήματα, παρατηρούμε πως τα παραχθέντα προϊόντα όλων των συγκεντρώσεων παρουσιάζουν περοβσκιτική κρυσταλλική δομή, με επικρατούντα κρυσταλλικό προσανατολισμό τον (110). Μετά το στάδιο της έψησης, παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν στην ύπαρξη ανθρακικού βαρίου και στρόντιου, καθώς επίσης και διοξειδίου του τιτανίου. Ωστόσο, μετά το πέρας της πυροσυσσωμάτωσης που επιτυγχάνεται με επιπλέον έψηση των δειγμάτων σε υψηλότερη θερμοκρασία για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται και η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων βελτιώνεται (καθώς η ένταση των κορυφών αυξάνεται), γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι τόσο η ανάπτυξη του τιτανικού βαρίου, όσο και η αντικατάσταση του βαρίου από το στρόντιο ολοκληρώθηκαν επιτυχώς, και πως το τελευταίο έχει ενσωματωθεί πλήρως στον κρύσταλλο.

3.5.1 Συγκριτικά διαγράμματα XRD



Σχήμα 3.24: Συγκριτικό Διάγραμμα XRD των δειγμάτων $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ σε μορφή σκόνης μετά την έψηση (calcination).

Το συγκριτικό διάγραμμα XRD που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.24, δείχνει την πολυκρυσταλλική δομή των σκονών $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ με μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα σε Sr ($0 \leq x \leq 1$), που αναπτύχθηκαν μετά το πέρας της έψης στους 700 °C. Παρατηρείται ότι οι κύριες κορυφές των φάσεων $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ διατηρούν τη χαρακτηριστική περοβσκίτικη δομή με επικρατούντα προσανατολισμό των (110), ενώ οι μικρές μεταβολές στη θέση τους δεν ακολουθούν απολύτως γραμμική τάση ως προς την περιεκτικότητα σε Sr. Η αναμενόμενη μετατόπιση προς μεγαλύτερες γωνίες λόγω της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του Sr^{2+} σε σχέση με το Ba^{2+} φαίνεται να επηρεάζεται από πολύπλοκους παράγοντες, όπως είναι οι δομικές παραμορφώσεις ή η παρουσία δευτερευουσών φάσεων (TiO_2 , $BaCO_3$ και $SrCO_3$), ιδίως στα ακραία δείγματα.

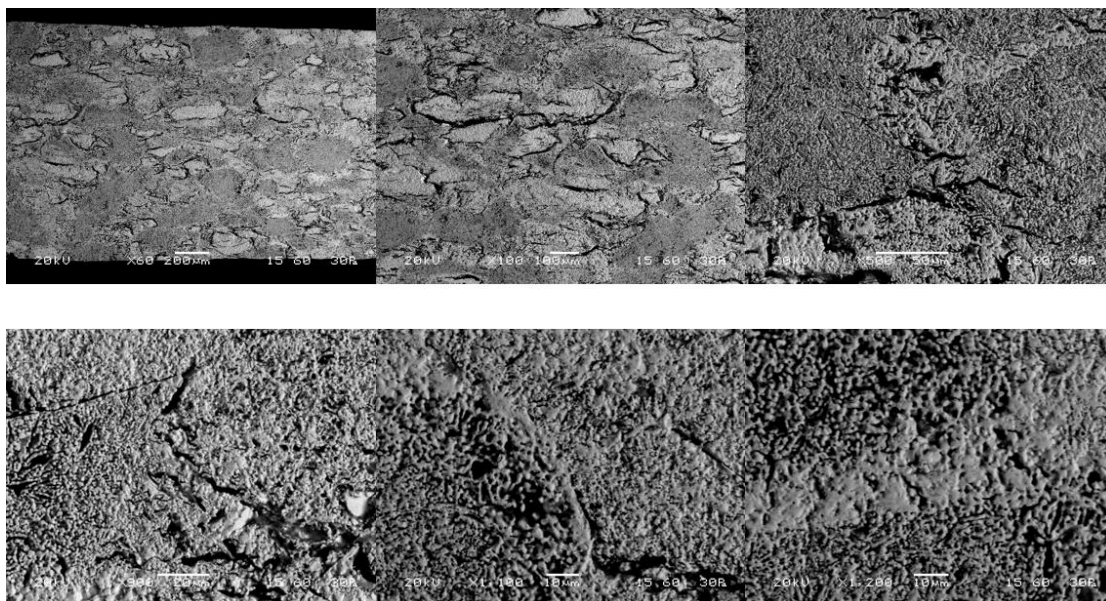


Σχήμα 3.25: Συγκριτικό Διάγραμμα XRD των δειγμάτων $Ba_{(1-x)}$ σε μορφή δισκίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (sintering).

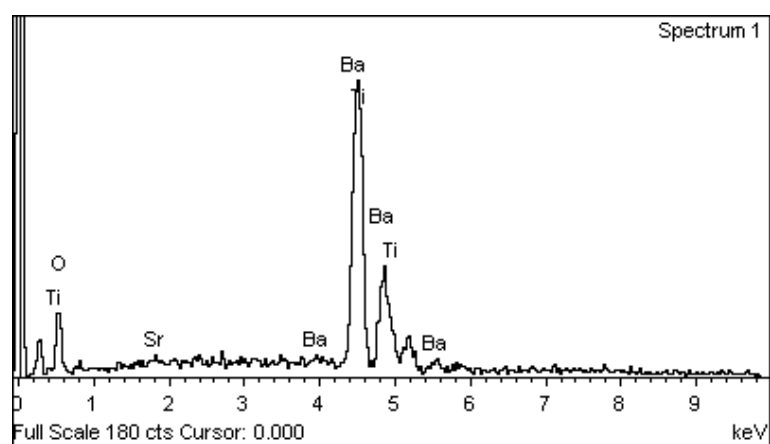
Στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των δισκίων της σειράς $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ (με $0 \leq x \leq 0.8$) που ελήφθησαν μετά το πέρας της πυροσυσσωμάτωσης. Σύμφωνα με αυτό, επιβεβαιώνεται η σταδιακή ενσωμάτωση του Sr^{2+} στο πλέγμα του $BaTiO_3$. Μικρή και προοδευτική μετατόπιση των κορυφών προς υψηλότερες γωνίες 2θ παρατηρείται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr, γεγονός που συνδέεται με τη μείωση της σταθεράς πλέγματος λόγω της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του Sr^{2+} . Η τάση αυτή υποδηλώνει το σχηματισμό στερεάς διαλύσεως στην περιοχή σύνθεσης. Τέλος παρατηρείται η μείωση των δευτερογενών φάσεων με την αύξηση της περιεκτικότητας στροντίου στην πλειοψηφία των δειγμάτων (ειδικά στις ενδιάμεσες περιεκτικότητες), καθώς επίσης και την αύξηση των τιμών της έντασης σε όλα τα δείγματα μετά το πέρας της πυροσυσσωμάτωσης.

3.6 Μικρογραφίες και στοιχειακές αναλύσεις δειγμάτων $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$

Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται στα Σχήματα και τους Πίνακες που ακολουθούν οι μικρογραφίες και οι στοιχειακές αναλύσεις που ελήφθησαν από την τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και EDAX των δειγμάτων $BaTiO_3$, $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ και $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$.



Σχήμα 3.26: Μικρογραφίες SEM του $BaTiO_3$ σε μεγεθύνσεις από $\times 60$ έως $\times 1200$.



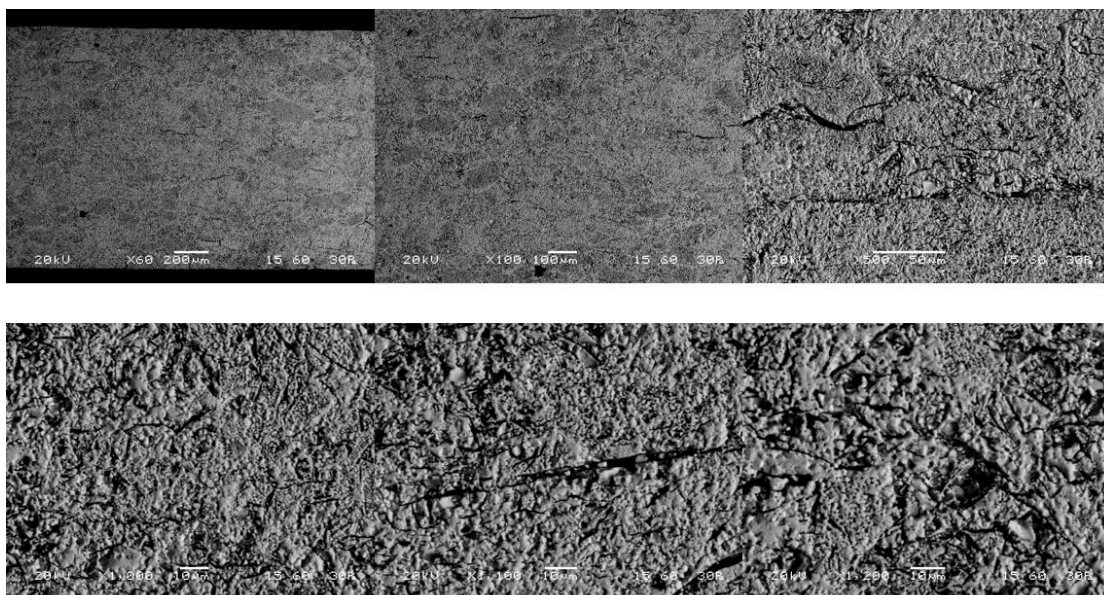
Σχήμα 3.27: Στοιχειακή ανάλυση EDAX της επιφάνειας του δείγματος $BaTiO_3$.

Πίνακας 12: Περιεκτικότητα του δείγματος $BaTiO_3$ και αναλογία (%).

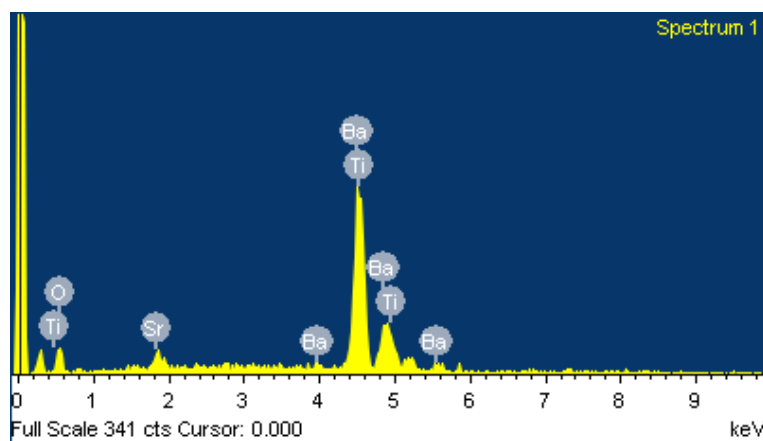
Στοιχείο	Wt %	At %
Ba	60.84	21.63
Ti	19.65	20.04
Sr	0.48	0.27
O	19.02	58.06

Σύμφωνα με τις παραπάνω μικρογραφίες του $BaTiO_3$ που ελήφθησαν σε διαφορετικές μεγεθύνσεις και παρατίθενται στο Σχήμα 3.26, αποκαλύπτεται μία πυκνή και συμπαγής μικροδομή. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, το μέγεθος των κόκκων

εκτιμάται στην περιοχή περίπου των 300–800 nm. Σε χαμηλότερες μεγεθύνσεις παρατηρούνται μεγαλύτερες, πλακοειδείς δομές, οι οποίες πιθανώς αντιστοιχούν σε συσσωματώματα λεπτότερων κόκκων. Η σχετικά μικρή κοκκομετρία ενδέχεται να επιδρά ευνοϊκά στις ιδιότητες του υλικού, με ενδεχόμενο αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης σε συγκεκριμένες εφαρμογές.



Σχήμα 3.28: Μικρογραφίες SEM του $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ σε μεγεθύνσεις από $\times 60$ έως $\times 1200$.

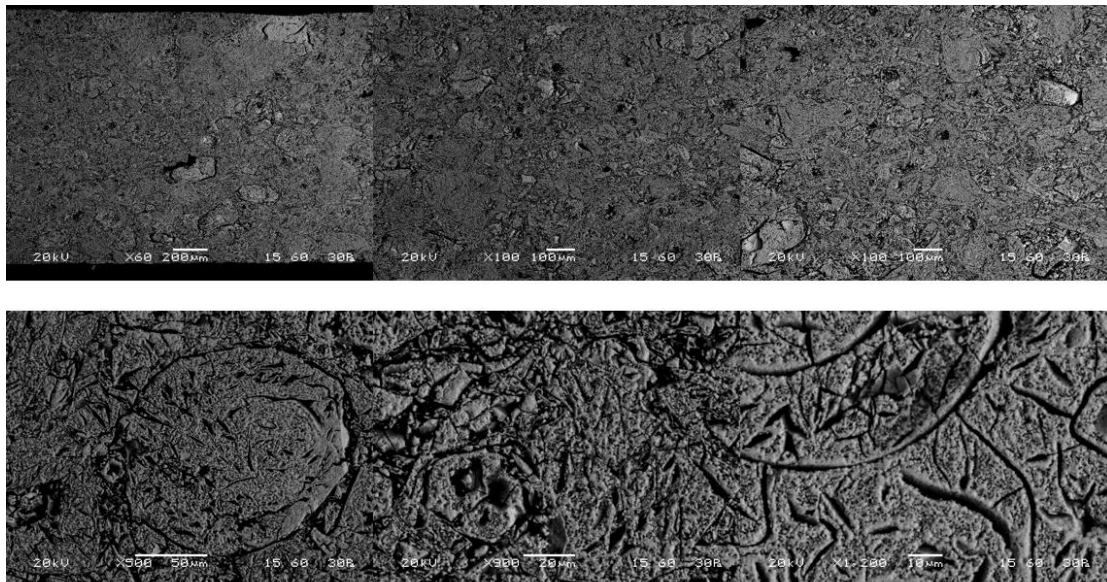


Σχήμα 3.29: Στοιχειακή ανάλυση EDAX της επιφάνειας του δείγματος $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$.

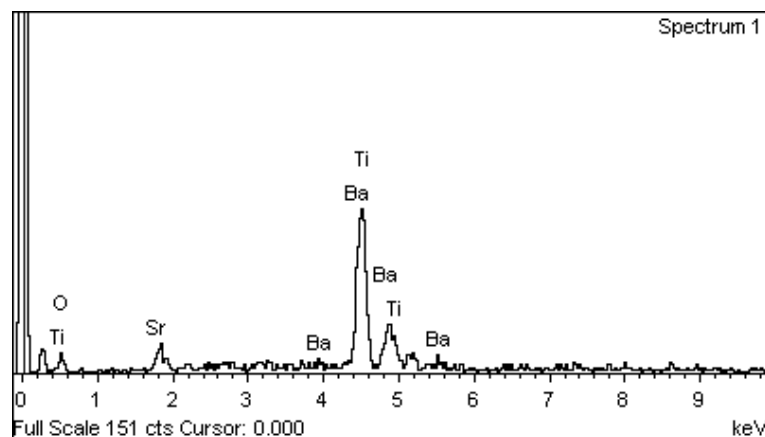
Πίνακας 13: Περιεκτικότητα του δείγματος $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Ba	52.17	18.99
Sr	4.29	2.45
Ti	27.63	28.83
O	15.91	49.73

Οι μικροδομές του δείγματος $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ που παρατίθενται στο Σχήμα 3.28 παρουσιάζουν λεπτότερους κόκκους, με πιο ομοιογενή κατανομή και ευκρινέστερα όρια κόκκων. Το μέσο μέγεθος εκτιμάται στην περιοχή των 200–600 nm, βάσει των μικροδομών με ενδείξεις κλίμακας 10 μm που απεικονίζονται στη δεύτερη σειρά.



Σχήμα 3.30: Μικρογραφίες SEM του $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ σε μεγεθύνσεις από $\times 60$ έως $\times 1200$.



Σχήμα 3.31: Στοιχειακή ανάλυση EDAX της επιφάνειας του δείγματος $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$.

Πίνακας 14: Περιεκτικότητα του δείγματος $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Ba	52.72	21.09
Sr	7.02	4.40
Ti	27.87	31.96
O	12.39	42.55

Οι μικρογραφίες του δείγματος $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 3.30, παρουσιάζουν τραχιά και έντονα ακανόνιστη μορφολογία επιφάνειας, χωρίς ευδιάκριτους κόκκους. Η παρατηρούμενη υφή υποδηλώνει είτε εξαιρετικά λεπτόκοκκη μικροδομή—πιθανώς κάτω των 200 nm—είτε φαινόμενα επιφανειακής υποβάθμισης που καλύπτουν τα όρια κόκκων. Η παρουσία ρωγμών και ακανόνιστων χαρακτηριστικών ενδέχεται να οφείλεται σε ελλιπή πυκνότητα, ή σε θερμικές καταπονήσεις κατά την επεξεργασία του δείγματος. Στον Πίνακα 15 συνοψίζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τις μικρογραφίες που ελήφθησαν από το SEM.

Πίνακας 15: Μορφολογία και κοκκομετρία των δειγμάτων $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$, $0 \leq x \leq 0.2$.

Δείγμα	Οπτική περιγραφή	Μέγεθος κόκκων	Παρατηρήσεις
--------	------------------	----------------	--------------

BaTiO_3	Συμπαγής μικροδομή, με εμφανείς κόκκους	300-800 nm	Εμφανή όρια κόκκων
$\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$	Πυκνή υφή, με λεπτούς κόκκους	200 – 600 nm	Ομοιογενής δομή
$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$	Τραχεία επιφάνεια, απουσία εμφανών κόκκων	< 200 nm	Εμφάνιση ρωγμών

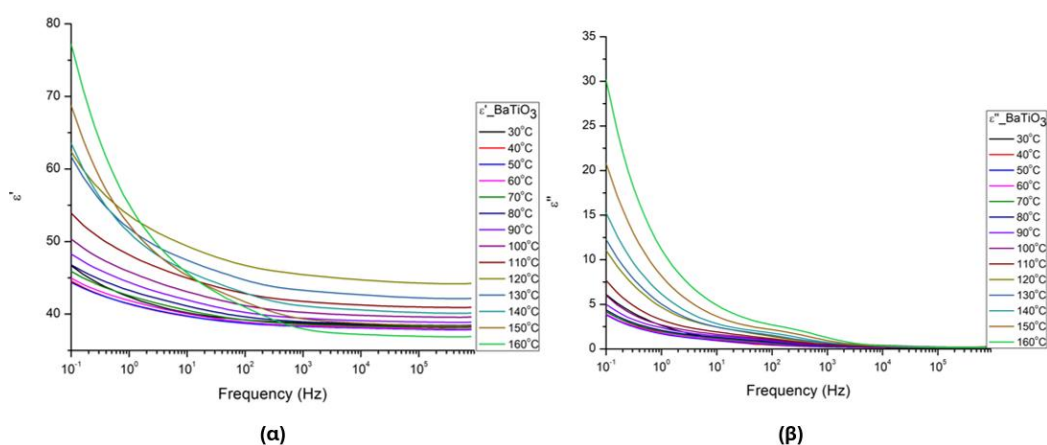
Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις στοιχειακές αναλύσεις που προέκυψαν από το EDAX, στην περίπτωση του BaTiO_3 εμφανίστηκαν τα αναμενόμενα στοιχεία χωρίς παρουσία στροντίου, όπως ήταν αναμενόμενο στη σύνθεση του δείγματος. Παρά την ανίχνευση μικρής ποσότητας Sr στο δείγμα, δεν έχει προστεθεί Sr στη σύνθεση. Η παρουσία του αποδίδεται πιθανώς σε επιφανειακή μόλυνση ή αναλυτικό θόρυβο της τεχνικής EDAX. Στην περίπτωση του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$, η σύνθεση έδειξε την προσθήκη 10% στροντίου, όπως αναμενόταν. Η αναλογία βαρίου είναι μειωμένη, και η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι ελαφρώς χαμηλότερη από το BaTiO_3 . Τέλος, η σύνθεση του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, δείχνει αυξημένη παρουσία στροντίου, αν και η τιμή για το Sr είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη για 20% Sr. Η περιεκτικότητα σε βάριο μειώνεται, ενώ το ποσοστό του τιτανίου παραμένει κοντά στην αναμενόμενη τιμή για αυτό το δείγμα.

Συνοψίζοντας, σύμφωνα με τις αναλύσεις EDAX που παρατέθηκαν παραπάνω, η αναλογία των επιμέρους στοιχείων ($\text{Ba}:\text{Ti} \approx 1:1$ και $\text{O} \approx 3x$) είναι κοντά στην ιδανική στοιχειομετρία. Η αντικατάσταση του Ba από το Sr φαίνεται να είναι επιτυχής, καθώς η αυξημένη περιεκτικότητα του στροντίου αντιστοιχεί στη θεωρητική σύνθεση.

3.7 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (DRS)

Για τον προσδιορισμό των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των πιεζοηλεκτρικών υλικών τιτανικού βαρίου-στροντίου μεταβλητής σύστασης, όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Dielectric Resonator Spectroscopy - DRS) και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στην παρούσα ενότητα. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά μετρήθηκε το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ') των υλικών, μέγεθος που αντιπροσωπεύει την ικανότητα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Στη συνέχεια, ακολούθησε η μέτρηση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ''), που σχετίζεται με τις διηλεκτρικές απώλειες του υλικού και τη μετατροπή της ενέργειας σε θερμότητα και τέλος, η μέτρηση της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$), η φυσική σημασία του οποίου μπορεί να αποδοθεί ως ο λόγος της δαπανώμενης ενέργειας, προς την αποθηκευμένη ενέργεια ανά κύκλο φόρτισης και αποτελεί σημαντική παράμετρο για την αξιολόγηση των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Είναι προφανές ότι όσο μικρότερη είναι η τιμή του $\tan\delta$, ή του ϵ'' , τόσο αυξάνονται οι διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, τις συνθήκες ενός τέλει μονωτή.

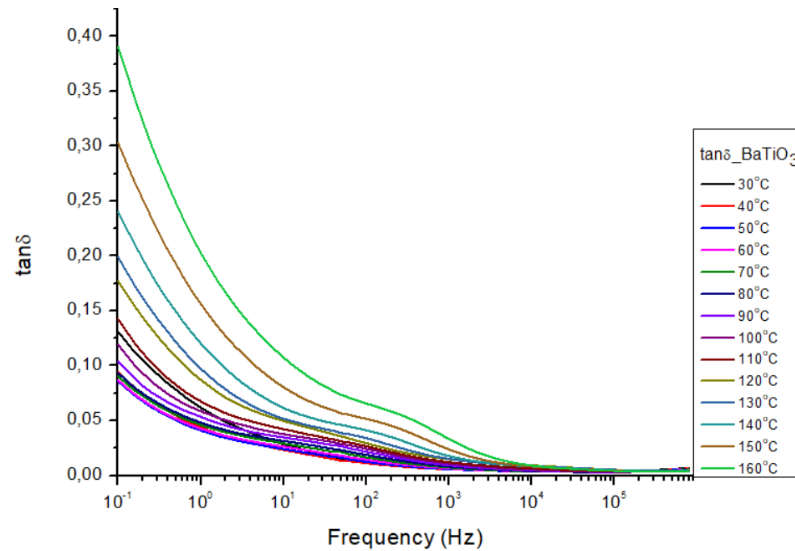
BaTiO₃



Σχήμα 3.32: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του BaTiO₃ συναρτήσει της συχνότητας.

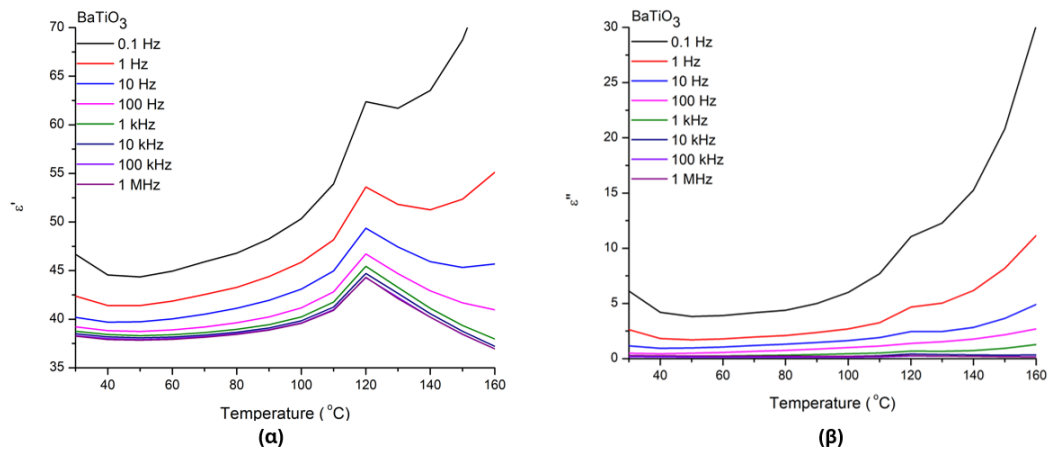
Στο Σχήμα 3.32 παρουσιάζονται τα διαγράμματα (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού μέρους (ϵ'') της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας του δείγματος BaTiO_3 σε θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 160 °C. Σύμφωνα με το πρώτο, παρατηρείται πτώση της ϵ' με την αύξηση της συχνότητας, καθώς οι αργοί μηχανισμοί πόλωσης (οριακή και πόλωση χώρου) δεν μπορούν να ακολουθήσουν τη γρήγορη εναλλαγή του πεδίου. Το BaTiO_3 εμφανίζει υψηλές τιμές ϵ' σε όλες τις θερμοκρασίες, γεγονός που υποδεικνύει ισχυρή διηλεκτρική απόκριση λόγω της πολικής του φύσης και της κρυσταλλικής του δομής.

Όσον αφορά στο φανταστικό μέρος ϵ'' , παρατηρούμε ότι μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας και αυξάνεται με τη θερμοκρασία, αντανακλώντας τη θερμικά διεγερόμενη αγωγιμότητα και τις διηλεκτρικές απώλειες λόγω αγωγίμων ή διπολικών μηχανισμών. Οι χαμηλές τιμές ϵ'' που εμφανίζει το BaTiO_3 υποδηλώνουν τη σταθερότητα του διηλεκτρικού υλικού με μειωμένες απώλειες, καθιστώντας το ιδανικό για εφαρμογές υψηλής συχνότητας ή σταθερής απόκρισης.



Σχήμα 3.33: Η εφαιπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του BaTiO_3 συναρτήσει της συχνότητας.

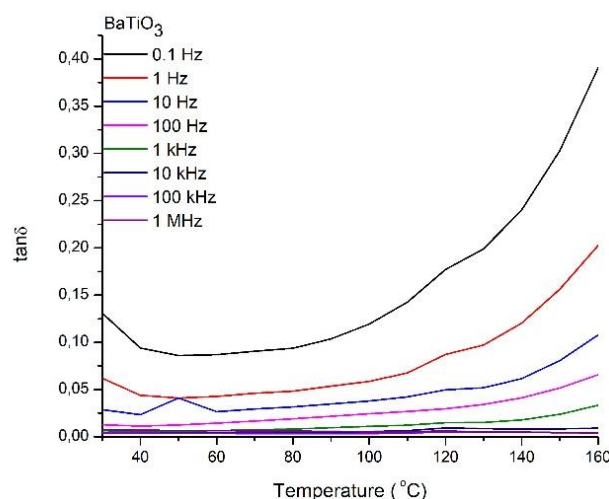
Στο Σχήμα 3.33 παρουσιάζεται η εξάρτηση της διηλεκτρικής απώλειας ($\tan\delta$) του δείγματος BaTiO_3 από τη συχνότητα από 30 έως 160 °C. Παρατηρείται μία γενική μείωση του $\tan\delta$ με την αύξηση της συχνότητας, φαινόμενο αναμενόμενο καθώς οι διηλεκτρικές απώλειες είναι εντονότερες στις χαμηλές συχνότητες, όπου υπερισχύουν οι αγώγιμοι και διπολικοί μηχανισμοί. Παράλληλα, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του $\tan\delta$, ειδικά στις χαμηλές συχνότητες, γεγονός που υποδεικνύει τη θερμοδιεγερόμενη αγωγιμότητα και ενίσχυση των ενεργειακών απωλειών λόγω της ύπαρξης κινητών φορέων. Σε υψηλές συχνότητες (>10 kHz), οι τιμές συγκλίνουν και μειώνονται αισθητά, επιβεβαιώνοντας ότι το BaTiO_3 διατηρεί σχετικά χαμηλό επίπεδο διηλεκτρικών απωλειών στη ζώνη λειτουργίας υψηλών συχνοτήτων.



Σχήμα 3.34: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του BaTiO_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

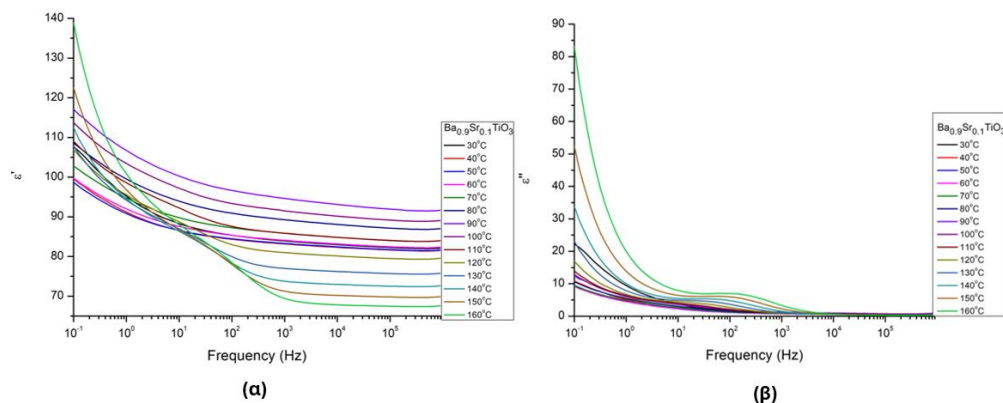
Στο Σχήμα 3.34 αποτυπώνονται (α) το πραγματικό (ϵ') και (β) το φανταστικό (ϵ'') μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας του BaTiO_3 για διαφορετικές συχνότητες, κυμαινόμενες από 0.1 Hz έως 1 MHz. Το ϵ' εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή γύρω στους 120 °C, η οποία είναι εντονότερη στις χαμηλές συχνότητες και συμπίπτει με τη θερμοκρασία Curie (T_c), πάνω από την οποία το δείγμα χάνει τις φερροηλεκτρικές του ιδιότητες και μετατρέπεται σε παραηλεκτρικό.

Παράλληλα, το ϵ'' παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, με έντονη αύξηση στις υψηλές θερμοκρασίες και στις χαμηλές συχνότητες, ένδειξη αυξημένων διηλεκτρικών απωλειών λόγω θερμοδιεγερόμενης αγωγιμότητας και ενεργοποίησης μηχανισμών απώλειας (π.χ. πόλωση ορίων κόκκων ή ιοντική αγωγιμότητα). Στις υψηλές συχνότητες, τόσο το ϵ' όσο και το ϵ'' τείνουν να παραμένουν σχετικά σταθερές, γεγονός που καταδεικνύει τη μείωση της συνεισφοράς των αργών πόλων και την καταστολή των απωλειών σε συνθήκες λειτουργίας υψηλής συχνότητας. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική για φερροηλεκτρικά κεραμικά υλικά, όπως το BaTiO_3 .



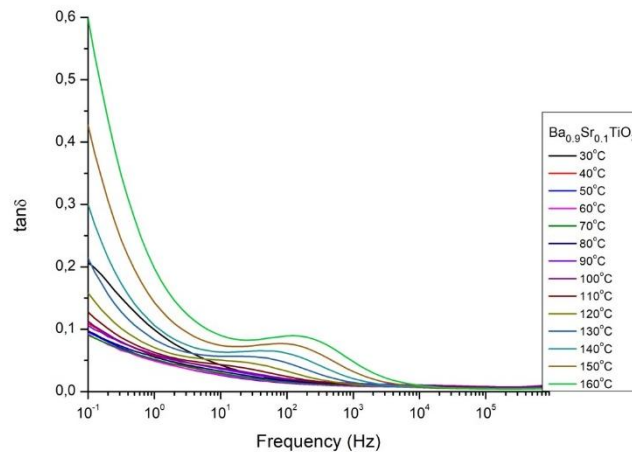
Σχήμα 3.35: Η εφαιπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του BaTiO_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.35 φαίνεται η μεταβολή της διηλεκτρικής απώλειας ($\tan\delta$) του BaTiO_3 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και για ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων. Το $\tan\delta$ παρατηρούμε πως αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα σε χαμηλές συχνότητες (π.χ. 0.1 Hz και 1 Hz). Αυτό το φαινόμενο υποδηλώνει ότι οι θερμικά διεγερόμενοι αγωγιμοί φορείς συνεισφέρουν σημαντικά στις διηλεκτρικές απώλειες, ενισχύοντας τη διάχυση ενέργειας στο υλικό. Στις υψηλότερες συχνότητες, το $\tan\delta$ διατηρείται σε χαμηλότερα επίπεδα και μεταβάλλεται πιο ήπια με τη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας ότι οι γρήγοροι μηχανισμοί πόλωσης υπερिशύουν και οι απώλειες είναι πιο περιορισμένες.



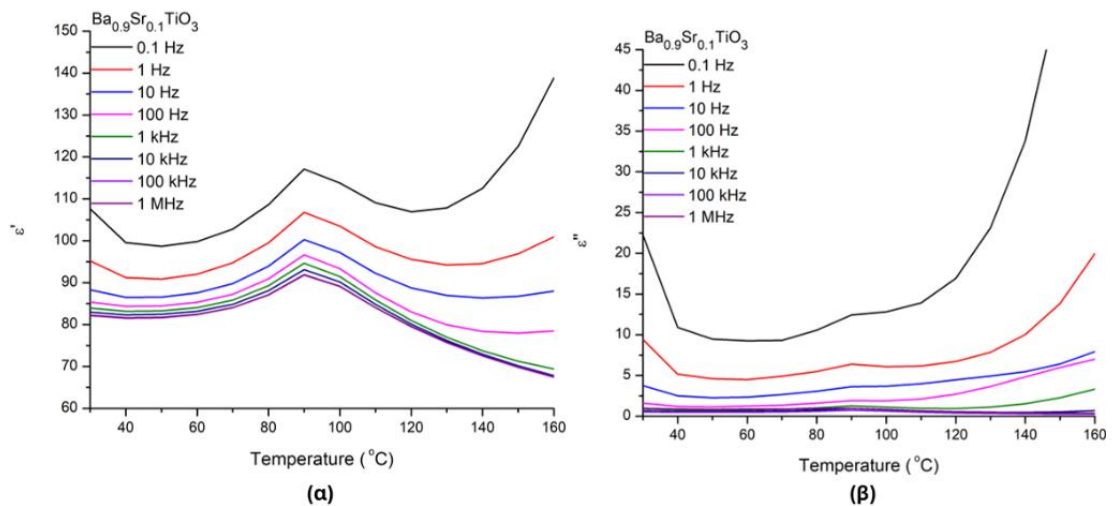
Σχήμα 3.36: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.36 αποτυπώνονται τα διαγράμματα (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας για το εύρος των θερμοκρασιών 30–160 °C. Το ϵ' παρουσιάζει σαφώς φθίνουσα πορεία με την αύξηση της συχνότητας, όπως αναμένεται λόγω μείωσης της συνεισφοράς των αργών μηχανισμών πόλωσης. Σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες καταγράφονται οι υψηλότερες τιμές ϵ' , με μέγιστο άνω των 130, υποδεικνύοντας αυξημένη ευαισθησία του υλικού στις θερμοδιεγειρόμενες πόλωσης. Αντίστοιχα, η καμπύλη του ϵ'' ακολουθεί παρόμοια φθίνουσα τάση, με μεγαλύτερες τιμές σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται σε θερμικά διεγειρόμενη αγωγιμότητα και ενισχυμένη διάχυση ενέργειας μέσω μηχανισμών απώλειας.



Σχήμα 3.37: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

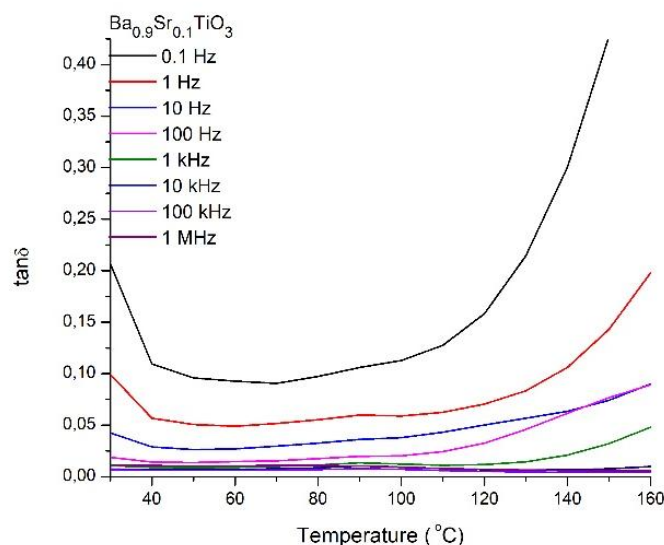
Στο Σχήμα 3.37 απεικονίζεται το διάγραμμα της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της συχνότητας για τις θερμοκρασίες από 30 έως 160 °C του δείγματος $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$. Παρατηρείται ότι το $\tan\delta$ εμφανίζει υψηλότερες τιμές στις χαμηλές συχνότητες (0.1–1 Hz), με τιμές που υπερβαίνουν το 0.5 σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που αποδίδεται στη θερμοδιεγερόμενη αγωγιμότητα και την αυξημένη κινητικότητα φορτίων στους κόκκους ή στα όριά τους. Με την αύξηση της συχνότητας, οι απώλειες μειώνονται απότομα και τείνουν να σταθεροποιηθούν σε πολύ χαμηλές τιμές, ειδικά για συχνότητες άνω των 10 kHz, υποδεικνύοντας περιορισμένη συνεισφορά των μηχανισμών απώλειας σε αυτή τη ζώνη λειτουργίας. Η τάση αυτή είναι συνεπής με τη συμπεριφορά κεραμικών υλικών όπου η αγωγιμότητα και οι χαμηλής συχνότητας πολώσεις κυριαρχούν στις απώλειες σε χαμηλές συχνότητες και θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.38: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.38 απεικονίζονται τα διαγράμματα (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις συχνότητες από 0.1 Hz έως 1 MHz του δείγματος $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$. Σύμφωνα με το πρώτο, παρατηρείται ότι το πραγματικό μέρος ϵ' αυξάνεται με τη θερμοκρασία και παρουσιάζει κορυφή γύρω στους 90 $^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία που συμπίπτει με τη θερμοκρασία Curie του υλικού. Στη συνέχεια, παρατηρείται μικρή μείωση και νέα αύξηση του ϵ' στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Αντίστοιχα, το ϵ'' εμφανίζει ανάλογη συμπεριφορά, ενισχυόμενη σημαντικά σε θερμοκρασίες άνω των 120 $^{\circ}\text{C}$, κυρίως στις χαμηλές συχνότητες, λόγω αυξημένης αγωγιμότητας και απωλειών.

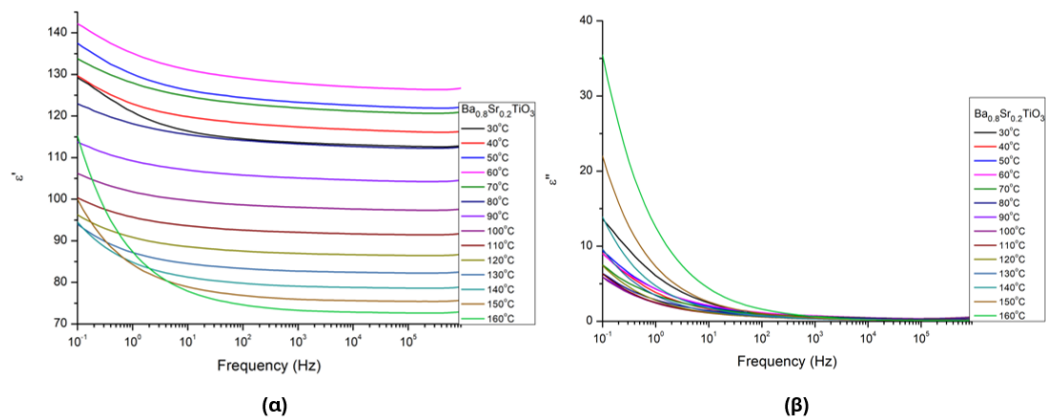
Η αύξηση του ϵ' και του ϵ'' στις υψηλές θερμοκρασίες είναι ενδεικτική και οφείλεται στην ενίσχυση της ολικής πόλωσης και της εμφάνισης αγώγιμων ή/και διηλεκτρικών απωλειών. Είναι τυπική για παραηλεκτρικά ή ημιαγώγιμα κεραμικά, όπως τα BST, ειδικά στις χαμηλές συχνότητες, όπου οι πόλοι προλαβαίνουν να ευθυγραμμιστούν με το πεδίο.



Σχήμα 3.39: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.39 παρουσιάζεται το διάγραμμα της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της θερμοκρασίας για το εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 1 MHz του δείγματος $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$. Παρατηρείται μία σημαντική αύξηση του $\tan\delta$ με την αύξηση της θερμοκρασίας, ειδικά σε χαμηλές συχνότητες, γεγονός που αποδίδεται στη θερμικά διεγερόμενη αγωγιμότητα και στην ενισχυμένη συνεισφορά των μηχανισμών πόλωσης των ορίων των κόκκων ή των αγώγιμων φορέων. Σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 120 °C), το $\tan\delta$ υπερβαίνει το 0.4 για τη συχνότητα των 0.1 Hz, φανερώνοντας υψηλό επίπεδο διηλεκτρικών απωλειών. Αντίθετα, για υψηλότερες συχνότητες (≥ 10 kHz), η τιμή του $\tan\delta$ παραμένει χαμηλή και σχετικά σταθερή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, επιβεβαιώνοντας τη βραδεία συνεισφορά των μηχανισμών απώλειας σε αυτό το φάσμα.

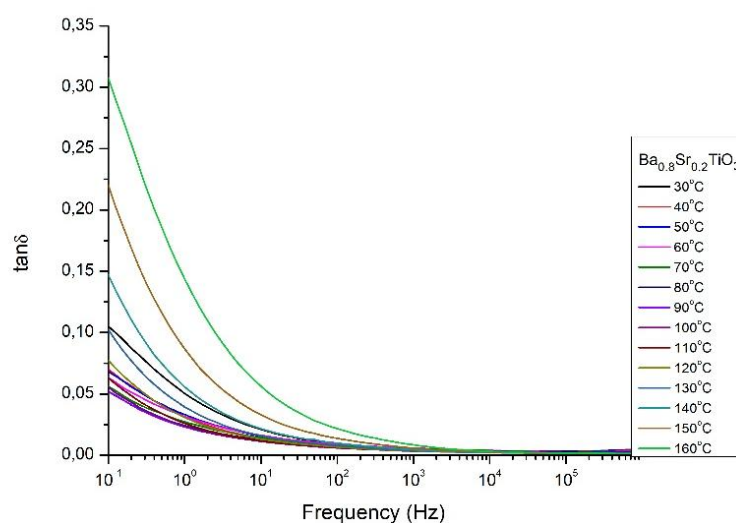
$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$



Σχήμα 3.40: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

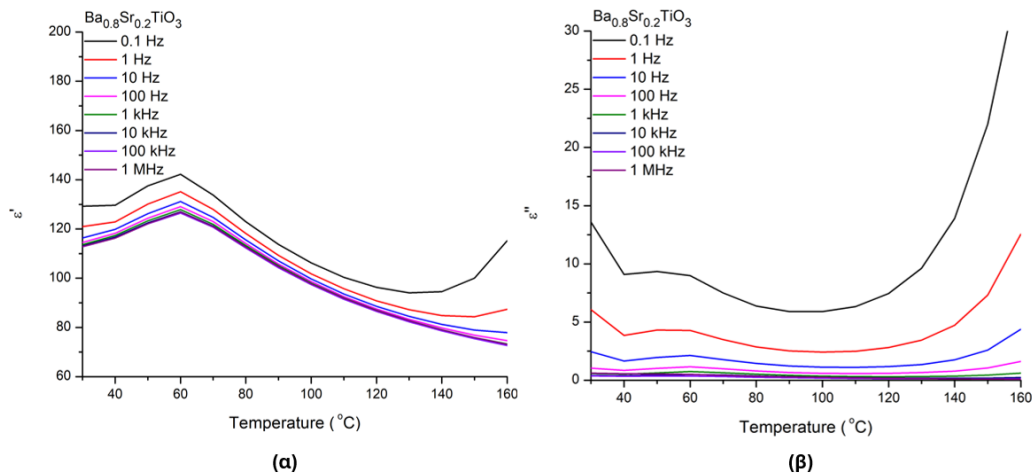
Στο Σχήμα 3.40 παρουσιάζονται τα διαγράμματα (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας του κεραμικού υλικού $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, για τις θερμοκρασίες από 30 έως 160 °C. Το πραγματικό μέρος (ϵ') εμφανίζει μια ήπια φθίνουσα τάση με την αύξηση της συχνότητας, καθώς οι μηχανισμοί πόλωσης όπως η πόλωση χώρου και οριακών επιφανειών καθίστανται μη λειτουργικοί σε υψηλότερες συχνότητες. Οι υψηλότερες τιμές του ϵ' που καταγράφονται και στις χαμηλές συχνότητες αποδίδονται στην ενισχυμένη θερμοδιεγερόμενη πόλωση.

Αντίστοιχα, το φανταστικό μέρος ϵ'' ακολουθεί παρόμοια φθίνουσα πορεία με τη συχνότητα. Οι απώλειες είναι ιδιαίτερα έντονες στις χαμηλές συχνότητες (<100 Hz) και σε θερμοκρασίες άνω των 120 °C, φαινόμενο που υποδηλώνει την ενεργοποίηση μηχανισμών αγωγιμότητας ή διάχυσης φορτίων. Η παρουσία υψηλών τιμών του ϵ'' σε χαμηλές συχνότητες δείχνει ότι το $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ υπόκειται σε φαινόμενα χαμηλής συχνότητας πόλωσης, ενδεχομένως λόγω παγιδευμένων φορέων ή ορίων των κόκκων. Όπως και στις προηγούμενες μετρήσεις έτσι κι εδώ, η εξάρτηση από τη θερμοκρασία παραμένει έντονη, με αυξημένες τιμές εσωτερικών απωλειών καθώς το υλικό θερμαίνεται.



Σχήμα 3.41: Η εφαιπόμενη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

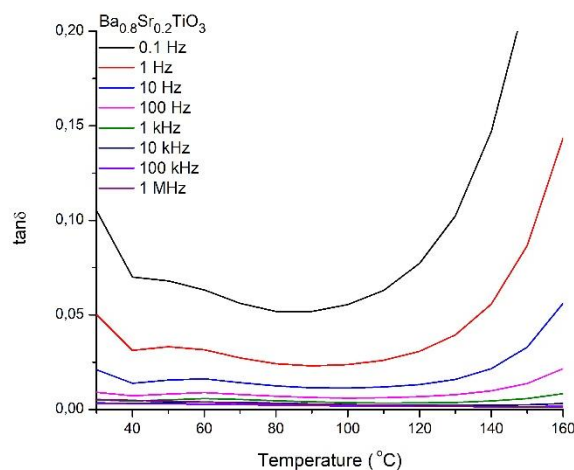
Στο Σχήμα 3.41 αποτυπώνεται η εξάρτηση της διηλεκτρικής απώλειας ($\tan\delta$) του κεραμικού $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ από τη συχνότητα, για το θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 160 °C. Παρατηρείται σαφής φθίνουσα τάση του $\tan\delta$ με την αύξηση της συχνότητας, κυρίως κάτω των 100 Hz, η οποία είναι χαρακτηριστική συμπεριφορά σε υλικά όπου οι βραδείς μηχανισμοί (π.χ. πόλωση χώρου και αγωγιμες απώλειες) κυριαρχούν σε χαμηλές συχνότητες. Σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες, το $\tan\delta$ φτάνει μέγιστες τιμές (κοντά στο 0.3), υποδηλώνοντας την αυξημένη θερμοδιεγερόμενη αγωγιμότητα και την ύπαρξη διηλεκτρικών απωλειών. Αντίθετα, στις υψηλές συχνότητες (≥ 10 kHz), οι τιμές του $\tan\delta$ συγκλίνουν προς το μηδέν, φανερώνοντας εξαιρετικά χαμηλές απώλειες, γεγονός που καθιστά το υλικό κατάλληλο για εφαρμογές υψηλής συχνότητας.



Σχήμα 3.42: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.42 παρατίθενται τα διαγράμματα (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 1 MHz. Στο συγκεκριμένο δείγμα, το ϵ' εμφανίζει μέγιστο περίπου στους 60 $^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία Curie του δείγματος. Μετά το μέγιστο, παρατηρείται στις συχνότητες μεγαλύτερες των 1 Hz σταδιακή πτώση έως περίπου τους 150 $^{\circ}\text{C}$ και ήπια αύξηση ξανά, ένδειξη πιθανής διασποράς φάσεων ή αλλαγής μηχανισμού.

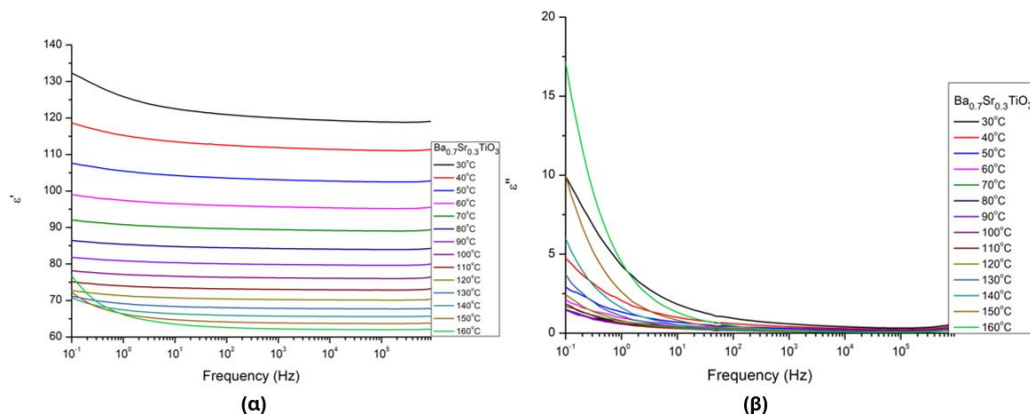
Η συμπεριφορά του ϵ'' ακολουθεί παρόμοια τάση, αλλά με μικρότερες τιμές και πιο ήπιες μεταβολές. Οι υψηλότερες τιμές του εμφανίζονται στις χαμηλότερες συχνότητες (0.1–1 Hz) και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>120 $^{\circ}\text{C}$), καταδεικνύοντας την επίδραση της θερμοδιεγερόμενης αγωγιμότητας. Η γενικότερη συμπεριφορά υποδηλώνει ότι το $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ διατηρεί καλή θερμική σταθερότητα, χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες, και υψηλή διηλεκτρική απόκριση, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές σε μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.43: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.43 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του κεραμικού $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ για το εύρος συχνοτήτων από 0.1 έως 1 MHz. Το $\tan\delta$ διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα για το μεγαλύτερο μέρος του θερμοκρασιακού φάσματος, με τιμές κάτω του 0.1 ακόμη και για τις χαμηλότερες συχνότητες. Η χαμηλή αυτή τιμή αποτελεί ένδειξη περιορισμένων διηλεκτρικών απωλειών και εξαιρετικής διηλεκτρικής συμπεριφοράς του υλικού. Σε θερμοκρασίες άνω των $120^{\circ}C$, παρατηρείται σταδιακή αύξηση του $\tan\delta$, ιδιαίτερα έντονη στις χαμηλότερες συχνότητες (0.1 και 1 Hz), φαινόμενο που αποδίδεται στη θερμικά διεγερόμενη αγωγιμότητα ή σε ενεργοποίηση επιφανειακών μηχανισμών απώλειας. Σε υψηλές συχνότητες (≥ 10 kHz), η τιμή του $\tan\delta$ παραμένει σχεδόν σταθερή και πολύ χαμηλή, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, γεγονός που υποδεικνύει ελάχιστες απώλειες.

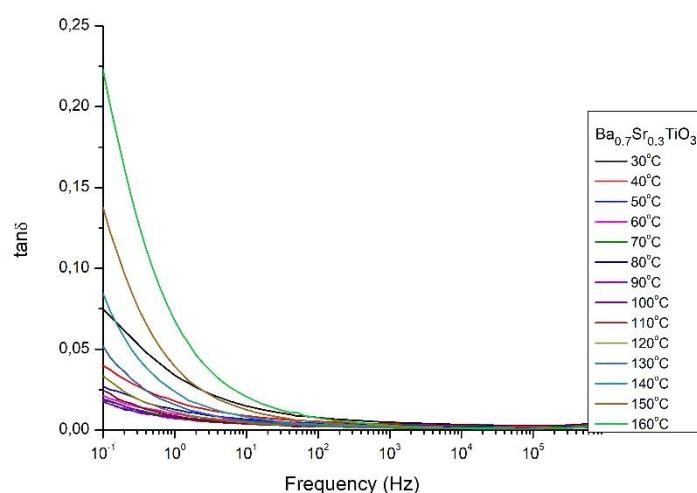
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$



Σχήμα 3.44: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.44 παρουσιάζονται τα διαγράμματα (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ συναρτήσει της συχνότητας για θερμοκρασίες από 30 έως 160 °C. Το πραγματικό μέρος (ϵ') δεν εμφανίζει την τυπική φθίνουσα τάση με την αύξηση της συχνότητας, ενώ μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει την αποδυνάμωση των ενδογενών μηχανισμών πόλωσης, ή τη μετάβαση σε πλήρως παραηλεκτρική φάση με μειωμένη πολωσιμότητα.

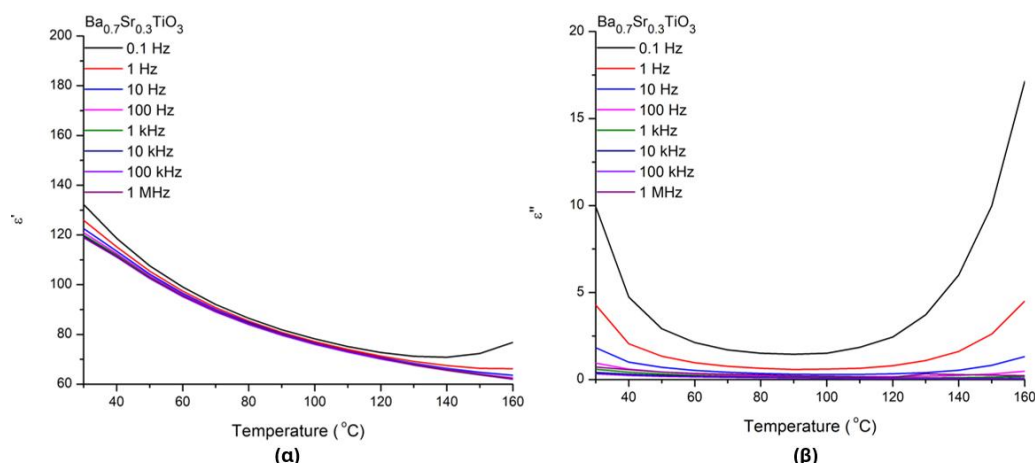
Αντίστοιχα, το φανταστικό μέρος (ϵ'') παρουσιάζει αυξημένες τιμές στις χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες, φαινόμενο που αποδίδεται σε θερμοδιεγειρόμενη αγωγιμότητα και ενεργοποίηση μηχανισμών απώλειας όπως είναι η πόλωση στα όρια κόκκων. Η απότομη πτώση του ϵ'' με τη συχνότητα επιβεβαιώνει ότι οι απώλειες σχετίζονται κυρίως με χαμηλής συχνότητας διεργασίες, ενώ το υλικό διατηρεί σχετικά χαμηλές απώλειες σε υψηλές συχνότητες.



Σχήμα 3.45: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.45 αποτυπώνεται η εξάρτηση της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ από τη συχνότητα για θερμοκρασιακό εύρος 30–160 °C. Το $\tan\delta$ εμφανίζει τη χαρακτηριστική φθίνουσα πορεία με την αύξηση της συχνότητας, αντανakλώντας την ελάττωση των μηχανισμών πόλωσης που σχετίζονται με χαμηλής συχνότητας διεργασίες, όπως η πόλωση χώρου και η αγωγιμότητα στα όρια των κόκκων. Οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται σε χαμηλές συχνότητες (0.1–1 Hz) και υψηλές θερμοκρασίες, με το $\tan\delta$ να υπερβαίνει το 0.20 στους 160 °C, φαινόμενο που αποδίδεται στη θερμοδιεγερόμενη αγωγιμότητα. Αντίθετα, στις υψηλές συχνότητες (≥ 10 kHz), το $\tan\delta$ μειώνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (~ 0.01), επιβεβαιώνοντας ότι το υλικό εμφανίζει περιορισμένες διηλεκτρικές απώλειες σε εφαρμογές υψηλής συχνότητας.

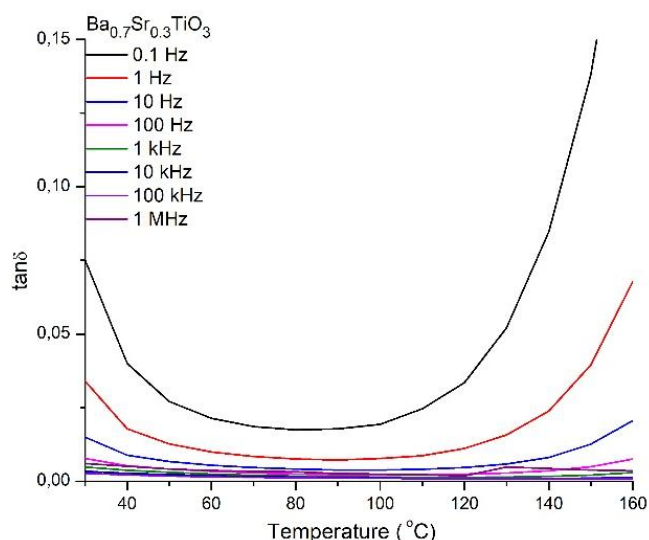
Η συνολική συμπεριφορά του $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ υποδηλώνει καλή διηλεκτρική απόκριση, με μέτριες απώλειες στις χαμηλές συχνότητες και θερμοκρασίες, ενώ παρουσιάζει σταθερότητα και υψηλή απόδοση σε υψηλότερες συχνότητες.



Σχήμα 3.46: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.46 παρουσιάζονται οι θερμοκρασιακές εξαρτήσεις (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ για συχνότητες από 0.1 Hz έως 1 MHz. Το ϵ' μειώνεται ομαλά με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλες τις συχνότητες, χωρίς την παρουσία ευδιάκριτης φασικής μετάβασης. Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει την απουσία τυπικής φερροηλεκτρικής συμπεριφοράς στην εξεταζόμενη περιοχή θερμοκρασιών και τη σταθερότητα της παραηλεκτρικής φάσης, ιδίως λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε Sr.

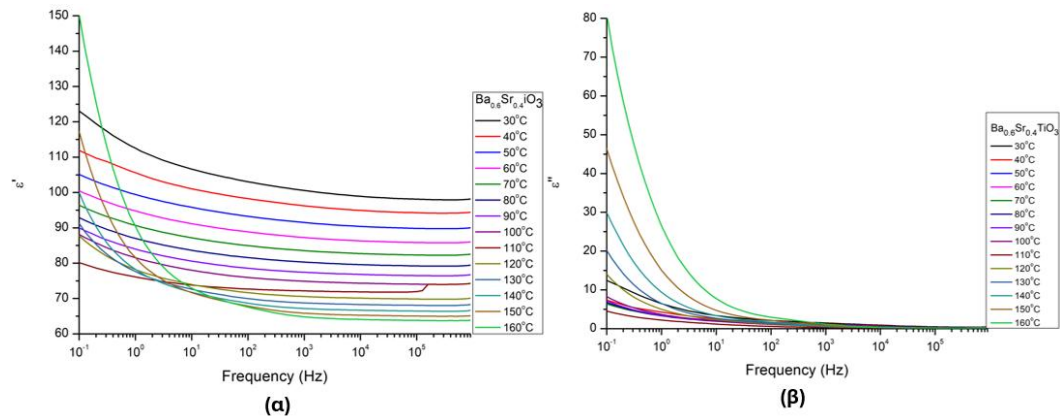
Η αντίστοιχη καμπύλη του ϵ'' , η οποία σχετίζεται με τις διηλεκτρικές απώλειες, παρουσιάζει ελάχιστο στην περιοχή των 80–90 $^{\circ}\text{C}$ και στη συνέχεια αυξάνεται, ιδίως στις χαμηλές συχνότητες, φαινόμενο που αποδίδεται στην ενίσχυση της αγωγιμότητας σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παρά τις αυξήσεις αυτές, οι συνολικές τιμές ϵ'' παραμένουν σχετικά χαμηλές, υποδεικνύοντας περιορισμένες απώλειες, ιδίως σε συχνότητες άνω των 10 kHz. Η συνολική συμπεριφορά δείχνει ότι το $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ αποτελεί σταθερό διηλεκτρικό σύστημα, με ελεγχόμενη θερμοκρασιακή απόκριση και μειωμένες απώλειες.



Σχήμα 3.47: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.47 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ για όλο το εύρος των συχνοτήτων. Παρατηρείται ότι το $\tan\delta$ παραμένει σε χαμηλά επίπεδα για το μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων, υποδεικνύοντας περιορισμένες διηλεκτρικές απώλειες. Στις θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 120 °C, παρατηρείται μία αύξηση του $\tan\delta$, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες συχνότητες (0.1 και 1 Hz), όπου φτάνει μέγιστες τιμές ~0.15 στους 160 °C. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε θερμοδιεγειρόμενη αγωγιμότητα ή στην ενίσχυση των μηχανισμών πόλωσης στα όρια των κόκκων. Σε υψηλές συχνότητες (≥ 10 kHz), το $\tan\delta$ διατηρείται σχεδόν αμετάβλητο και πολύ χαμηλό (κάτω του 0.01), γεγονός που καθιστά το $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ κατάλληλο για εφαρμογές υψηλής συχνότητας, όπου η απώλεια ενέργειας πρέπει να ελαχιστοποιείται.

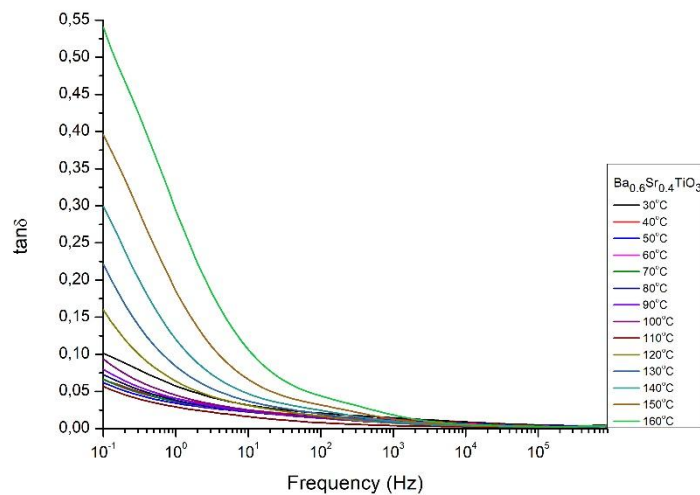
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$



Σχήμα 3.48: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

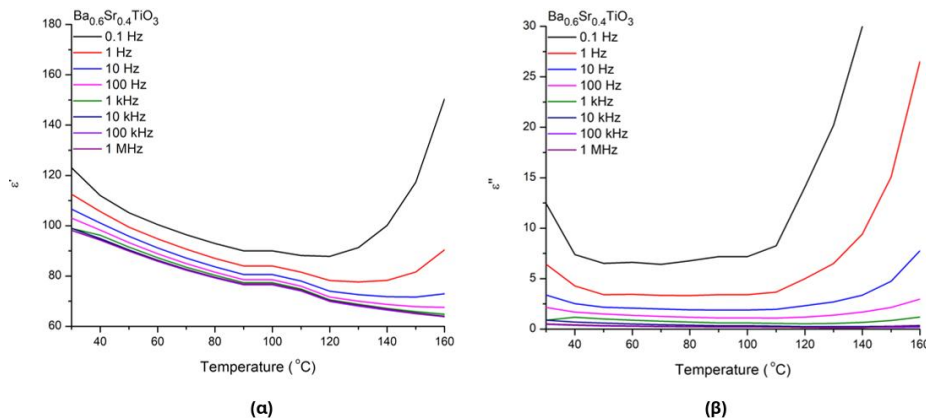
Στο Σχήμα 3.48 παρουσιάζεται η εξάρτηση (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ από τη συχνότητα για το εύρος θερμοκρασιών από 30 έως 160 °C. Παρατηρούμε ότι το ϵ' μειώνεται έντονα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ιδιαίτερα στις χαμηλές συχνότητες (0.1 – 1 Hz), όπου ενεργοποιούνται οι μηχανισμοί πόλωσης χώρου και οριακών επιφανειών. Επιπροσθέτως, οι τιμές του μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, υποδεικνύοντας θερμικά διεγειρόμενη πόλωση.

Το φανταστικό μέρος ϵ'' ακολουθεί επίσης έντονα φθίνουσα πορεία με τη συχνότητα, ενώ εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία στις χαμηλές συχνότητες, με κορυφές απωλειών που φτάνουν έως και ~80 σε 160 °C. Οι υψηλές τιμές ϵ'' σε αυτές τις συνθήκες υποδηλώνουν σημαντικές διηλεκτρικές απώλειες λόγω θερμοδιεγειρόμενης αγωγιμότητας και ενισχυμένων διαρροών, οι οποίες είναι τυπικές για κεραμικά με υψηλό ποσοστό Sr, όπου η παραμόρφωση της πλέγματος και οι ενδοκρυσταλλικές ατέλειες ενισχύουν τους μηχανισμούς απώλειας.



Σχήμα 3.49: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.49 αποτυπώνεται η εξάρτηση της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της συχνότητας του δείγματος $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ στο θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 160 °C. Παρατηρείται χαρακτηριστική φθίνουσα πορεία του $\tan\delta$ με την αύξηση της συχνότητας. Ωστόσο, το $\tan\delta$ φτάνει σε τιμές έως ~0.53 στους 160 °C στη συχνότητα των 0.1 Hz, γεγονός που καταδεικνύει σημαντικές απώλειες λόγω θερμοδιαγερζόμενης αγωγιμότητας, πόλωσης χώρου ή φαινομένων στα όρια των κόκκων. Με την αύξηση της συχνότητας, οι απώλειες μειώνονται δραστικά και σταθεροποιούνται σε χαμηλά επίπεδα (κάτω από 0.01 για συχνότητες ≥ 10 kHz), υποδεικνύοντας ότι το υλικό διατηρεί ικανοποιητική απόδοση σε ζώνες υψηλής συχνότητας. Συνεπώς, το $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ εμφανίζει σαφώς αυξημένες διηλεκτρικές απώλειες, γεγονός που συνδέεται με την εντονότερη παραμόρφωση του πλέγματος λόγω της υψηλής συγκέντρωσης Sr^{2+} και πιθανώς την αύξηση των ενδοκρυσταλλικών ατελειών.

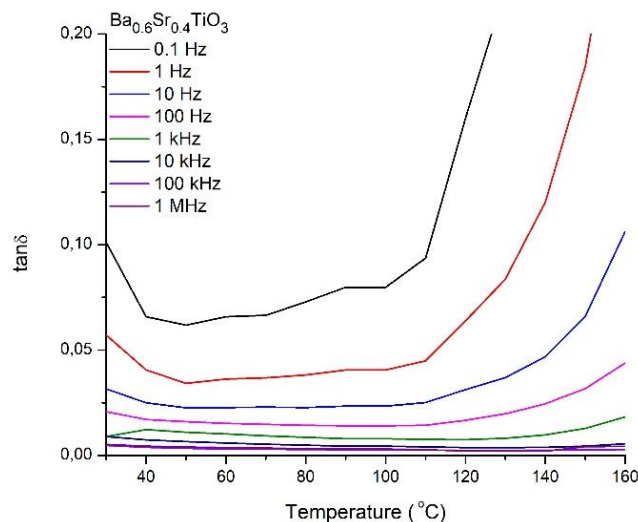


Σχήμα 3.50: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.50 παρουσιάζονται τα διαγράμματα (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας από 0.1 Hz έως 1 MHz. Το ϵ' εμφανίζει αρχικά φθίνουσα πορεία με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ μετά τους $\sim 140^{\circ}\text{C}$ καταγράφεται σαφής αύξηση. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην ενίσχυση θερμικά διεγερόμενων μηχανισμών πόλωσης, όπως είναι η πόλωση ορίων κόκκων και η πόλωση χώρου. Η ασυνήθιστα υψηλή θερμοκρασία Curie που εμφανίζει το δείγμα ($\sim 100^{\circ}\text{C}$), παρ' ότι η γενική τάση είναι η μείωση της T_c με αύξηση του Sr, υποδηλώνει πιθανή μεταβατική περιοχή φάσεων ή αυξημένη δομική ομοιογένεια που ευνοεί τη διατήρηση της σιδηροηλεκτρικής φάσης.

Το φανταστικό μέρος ϵ'' που συνδέεται με τις διηλεκτρικές απώλειες, ακολουθεί αντίστοιχη τάση. Οι τιμές του αυξάνονται έντονα σε θερμοκρασίες άνω των 120°C , ιδιαίτερα σε συχνότητες κάτω των 1 kHz, φαινόμενο που συνδέεται με αυξημένη αγωγιμότητα και ενίσχυση της απορρόφησης ενέργειας λόγω χαλάρωσης φορτίων. Παρ' όλα αυτά, σε συχνότητες μεγαλύτερες από 10 kHz, παρατηρείται ότι το ϵ'' διατηρείται σχετικά σταθερό και χαμηλό, γεγονός που υποδηλώνει τη μείωση των απωλειών σε ζώνες υψηλής συχνότητας.

Η συνολική συμπεριφορά δείχνει ότι το $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ παρουσιάζει ενισχυμένη θερμική εξάρτηση και πόλωση σε χαμηλές συχνότητες, αλλά με σχετικά υψηλές διηλεκτρικές απώλειες, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες.

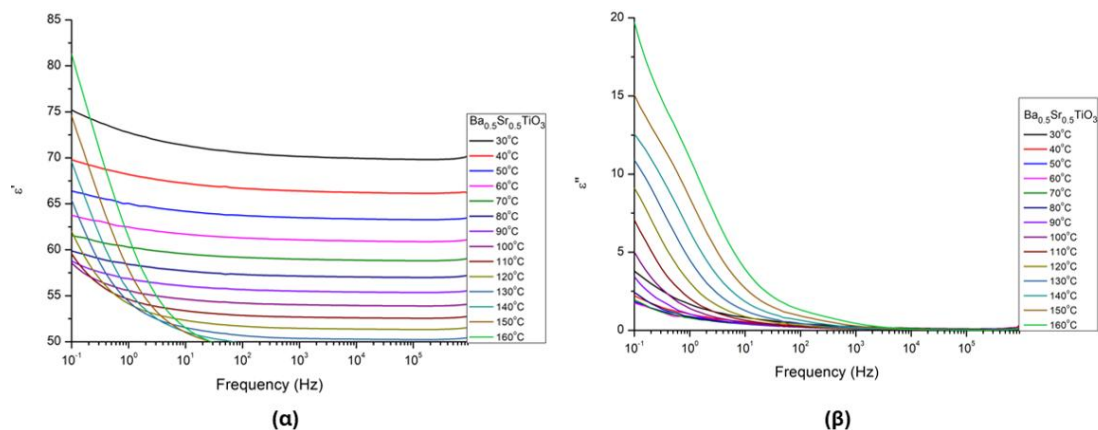


Σχήμα 3.51: Η εφαιπτομένη απώλεια ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.51 απεικονίζεται η εξάρτηση της εφαιπτομένης απώλειας ($\tan\delta$) συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ για το ίδιο εύρος συχνοτήτων. Παρατηρείται ότι το $\tan\delta$ διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα ($\sim 0.01\text{--}0.05$) για θερμοκρασίες έως περίπου 100°C , ιδιαίτερα στις υψηλότερες συχνότητες, γεγονός που υποδηλώνει περιορισμένες διηλεκτρικές απώλειες σε εκείνο το θερμοκρασιακό εύρος. Ωστόσο, πάνω από τους 120°C παρατηρείται απότομη αύξηση των τιμών $\tan\delta$ στις χαμηλές συχνότητες (0.1 Hz και 1 Hz), φτάνοντας έως και στην τιμή των ~ 0.20 . Αυτή η θερμική αύξηση σχετίζεται με την ενεργοποίηση μηχανισμών αγωγιμότητας και με την αυξανόμενη κινητικότητα των φορτίων εντός της μικροδομής.

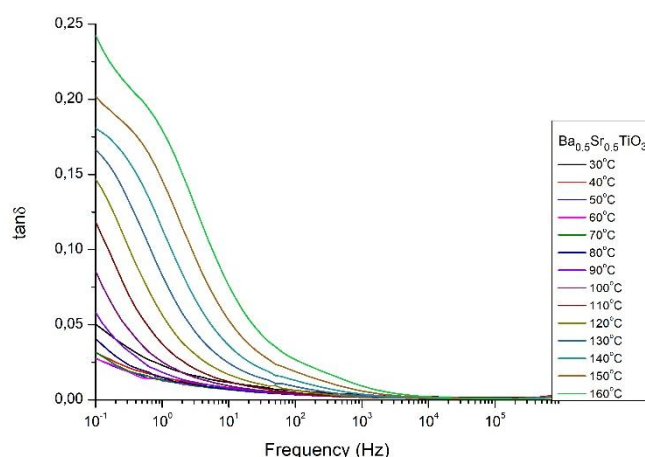
Σε υψηλότερες συχνότητες ($\geq 10\text{ kHz}$), η τιμή του $\tan\delta$ παραμένει σχεδόν σταθερή και εξαιρετικά χαμηλή καθ' όλο το θερμοκρασιακό εύρος, γεγονός που επιβεβαιώνει την καταλληλότητα του $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ για εφαρμογές υψηλής συχνότητας, παρά τη σχετική αύξηση των απωλειών σε χαμηλότερες συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες.

Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃



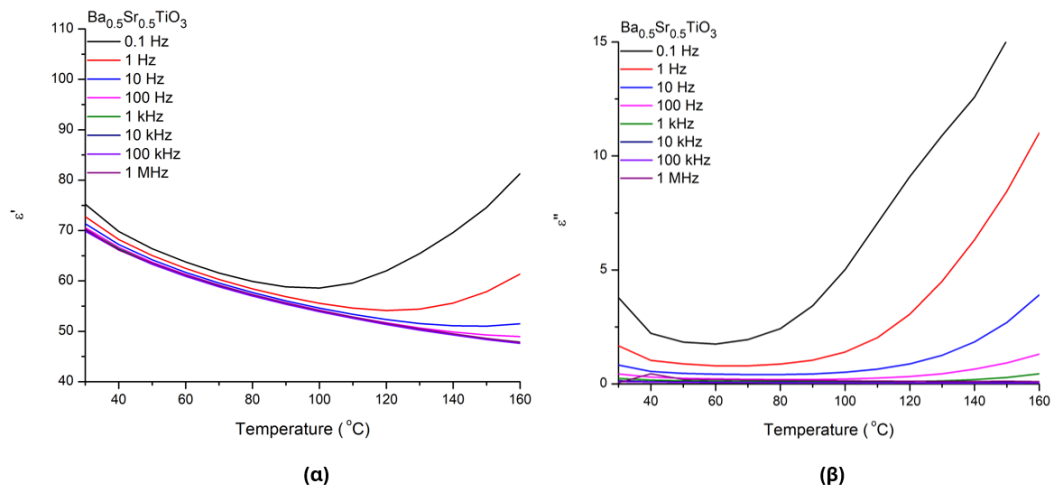
Σχήμα 3.52: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.52 παρουσιάζεται η εξάρτηση (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ συναρτήσει της συχνότητας στο εύρος των θερμοκρασιών από 30 έως 160 °C. Είναι προφανές ότι το ϵ' παρουσιάζει μέγιστες τιμές στις υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες μειώνονται έντονα, ιδιαίτερα στις χαμηλές συχνότητες (0.1 – 1 Hz). Η υψηλότερη τιμή της τάξης των 80 καταγράφεται στη θερμοκρασία των 160 °C και στη συχνότητα των 0.1 Hz, υποδεικνύοντας την ύπαρξη ισχυρής θερμοδιεγειρόμενης πόλωσης. Η διαφορά μεταξύ των καμπυλών σε διαφορετικές θερμοκρασίες υποδεικνύει την ύπαρξη ισχυρής θερμικής και χρονικής διασποράς των μηχανισμών πόλωσης. Όσον αφορά στο φανταστικό μέρος (ϵ''), παρατηρούμε ότι μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας, ενώ εμφανίζει υψηλότερες τιμές σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που σχετίζεται με αυξημένες διηλεκτρικές απώλειες από αγώγιμους μηχανισμούς και θερμοδιεγειρόμενη πόλωση των διεπιφανειών. Η συνολική συμπεριφορά είναι ενδεικτική υλικού με χαλάρωση τύπου Maxwell–Wagner, όπου κυριαρχούν πολώσεις στους κόκκους και στα όρια κόκκων.



Σχήμα 3.53: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.53 παρουσιάζεται η συχνοεξαρτώμενη συμπεριφορά της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$. Παρατηρείται φθίνουσα πορεία του $\tan\delta$ με την αύξηση της συχνότητας, όπως αναμένεται σε πόλωση τύπου Maxwell–Wagner και επιφανειακή αγωγιμότητα. Η εφαπτομένη απωλειών αυξάνεται σημαντικά στις υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές συχνότητες (0.1 – 1 Hz), φτάνοντας σε τιμές έως και ~ 0.23 για 160 °C, υποδεικνύοντας την ύπαρξη θερμοδιεγειρόμενης αγωγιμότητας και υψηλού επιπέδου διηλεκτρικών απωλειών λόγω κινητών φορέων φορτίου ή χαλάρωσης επιφανειακών φορτίων. Η πτώση του $\tan\delta$ είναι απότομη, ενώ πάνω από το 1 kHz οι τιμές της συγκλίνουν κοντά στο μηδέν, στοιχείο που αποκαλύπτει περιορισμένη απώλεια ενέργειας σε εκείνο το φάσμα.



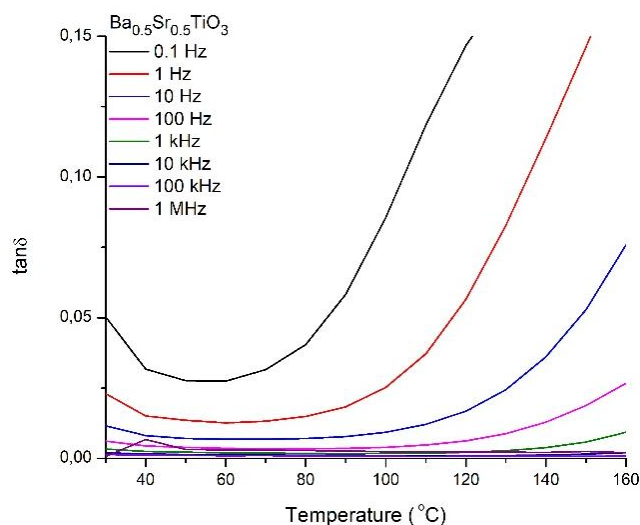
Σχήμα 3.54: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.54 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή συμπεριφορά του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ για το εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 1 MHz. Σύμφωνα με το διάγραμμα, το ϵ' μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι περίπου τους 120 $^{\circ}\text{C}$ και έπειτα παρουσιάζει μια ήπια αύξηση, ειδικά στις χαμηλές συχνότητες (0.1 – 1 Hz). Το φαινόμενο αυτό δείχνει την επικράτηση θερμοδιεγειρόμενων μηχανισμών πόλωσης, όπως είναι η πόλωση χώρου ή οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Η απουσία σαφούς φασικής μετάβασης ενισχύει την άποψη ότι σε υψηλή συγκέντρωση Sr, η κλασική φεροηλεκτρική συμπεριφορά του BaTiO_3 καταστέλλεται και υπερισχύει η παραηλεκτρική.

Αντίστοιχα, το ϵ'' παρουσιάζει παρόμοια θερμοκρασιακή τάση, με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στις χαμηλές συχνότητες και σε θερμοκρασίες άνω των 130 $^{\circ}\text{C}$, όπου ενεργοποιούνται εντονότερα οι αγώγιμοι μηχανισμοί. Σε υψηλότερες συχνότητες, οι τιμές ϵ'' παραμένουν χαμηλές και σχεδόν σταθερές, κάτι που υποδεικνύει περιορισμένες διηλεκτρικές απώλειες στις ζώνες αυτές.

Η συνολική εικόνα δείχνει ότι το $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ χαρακτηρίζεται από σταθερότητα σε υψηλές συχνότητες αλλά και έντονη θερμοευαισθησία στις χαμηλές,

κάνοντάς το λιγότερο κατάλληλο για εφαρμογές ακριβείας σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος, αλλά ενδεχομένως χρήσιμο για συστήματα ευαισθησίας σε θερμοκρασία.

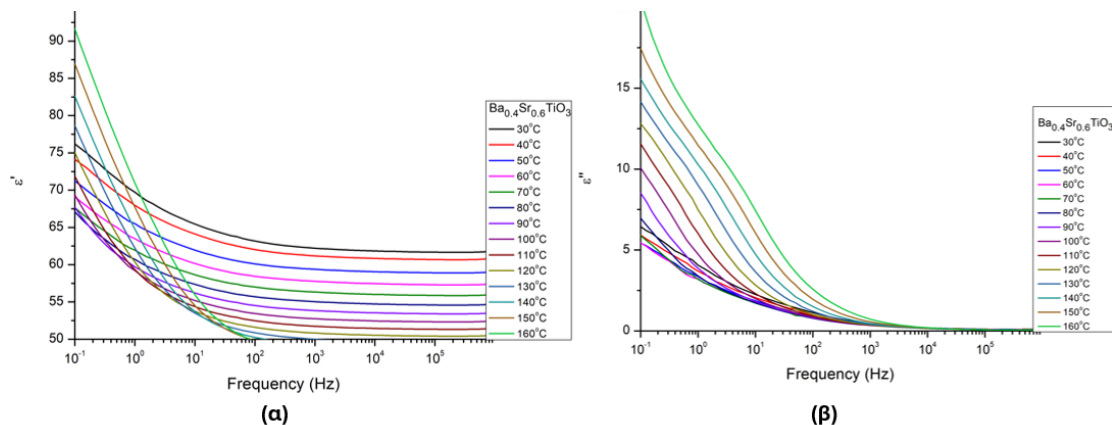


Σχήμα 3.55: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.55 αποτυπώνεται η μεταβολή της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του δείγματος $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με αυτό, παρατηρείται ήπια μεταβολή του $\tan\delta$ για θερμοκρασίες έως περίπου τους 100 °C, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες σημειώνεται σταδιακή και έντονη αύξηση, ιδίως στις χαμηλές συχνότητες (0.1 Hz και 1 Hz), όπου φτάνει έως ~0.15 στους 160 °C. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην ενίσχυση των θερμοδιεγερόμενων απωλειών, όπως η πόλωση στα όρια κόκκων και η αγωγιμότητα μέσω παγιδευμένων φορέων φορτίου.

Σε υψηλότερες συχνότητες (≥ 10 kHz), οι τιμές του $\tan\delta$ παραμένουν εξαιρετικά χαμηλές και σταθερές, δείχνοντας ότι το υλικό παρουσιάζει πολύ καλές επιδόσεις σε ζώνες υψηλής συχνότητας, παρά τις αυξημένες απώλειες στις χαμηλές. Η συνολική τάση είναι συνεπής με την αυξημένη περιεκτικότητα σε Sr, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμοευαισθησία και εντονότερους μηχανισμούς απορρόφησης σε θερμές περιοχές και αργούς ρυθμούς εναλλαγής πεδίου.

Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃

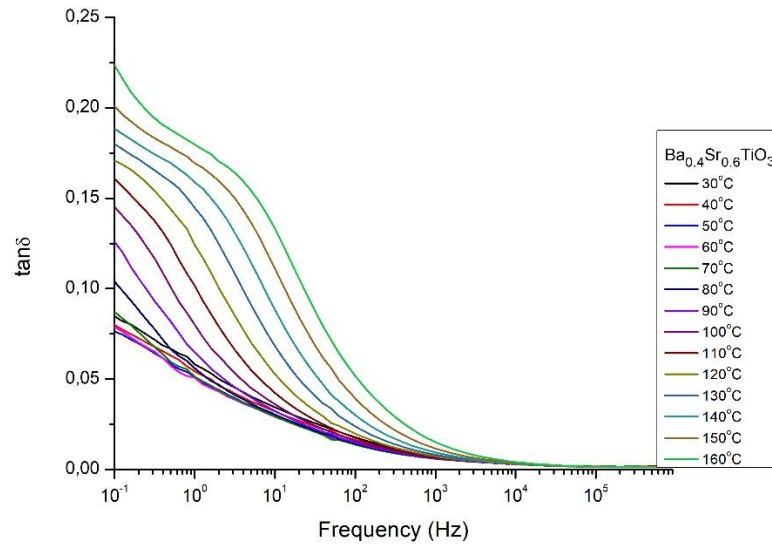


Σχήμα 3.56: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.56 παρουσιάζεται (α) το πραγματικό (ε') και (β) το φανταστικό (ε'') μέρος της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του δείγματος Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ συναρτήσει της συχνότητας για το εύρος θερμοκρασιών από 30 έως 160 °C. Το ε' εμφανίζει φθίνουσα πορεία με την αύξηση της συχνότητας και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στις χαμηλές συχνότητες (0.1–1 Hz), όπου οι τιμές του φτάνουν έως και ~92 στους 160 °C. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την ενεργοποίηση θερμοδιεγειρόμενων μηχανισμών πόλωσης, όπως είναι η πόλωση χώρου και η πόλωση στα όρια κόκκων.

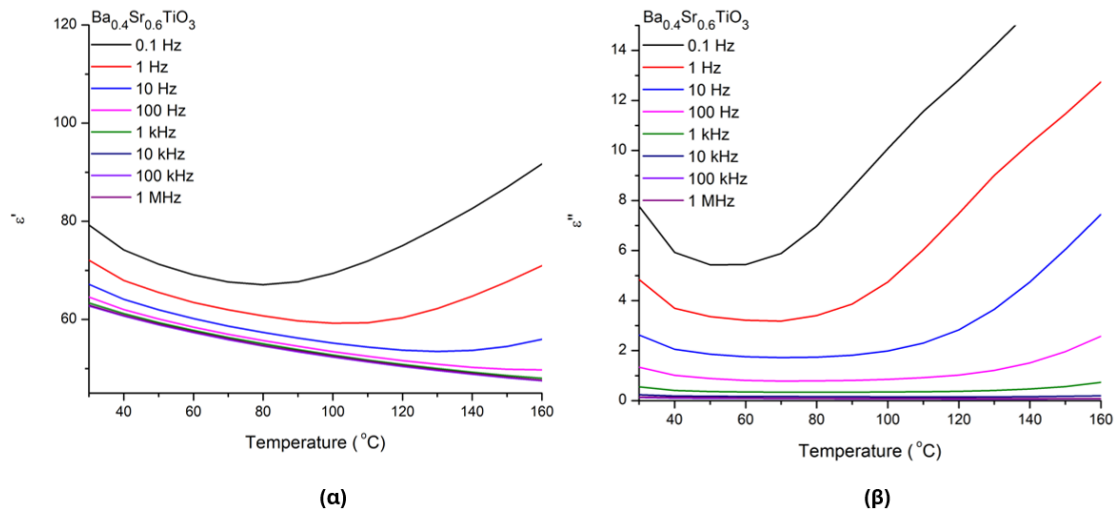
Όσον αφορά στο ε'', παρουσιάζει επίσης αύξηση με τη θερμοκρασία και φθίνουσα τάση με τη συχνότητα. Σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες, φτάνει σε υψηλές τιμές (~20), φαινόμενο που αποδίδεται σε σημαντική θερμικά διεγειρόμενη αγωγιμότητα. Σε συχνότητες μεγαλύτερες από 10 kHz, οι τιμές μειώνονται απότομα και παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, επιτρέποντας τη χρήση του υλικού σε εφαρμογές υψηλής συχνότητας.

Η έντονη διασπορά και οι υψηλές απώλειες σε χαμηλές συχνότητες καθιστούν το Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ κατάλληλο για εφαρμογές όπου απαιτείται μεγάλη διηλεκτρική σταθερά αλλά όχι σε περιοχές χαμηλής συχνότητας ή υψηλής θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.57: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

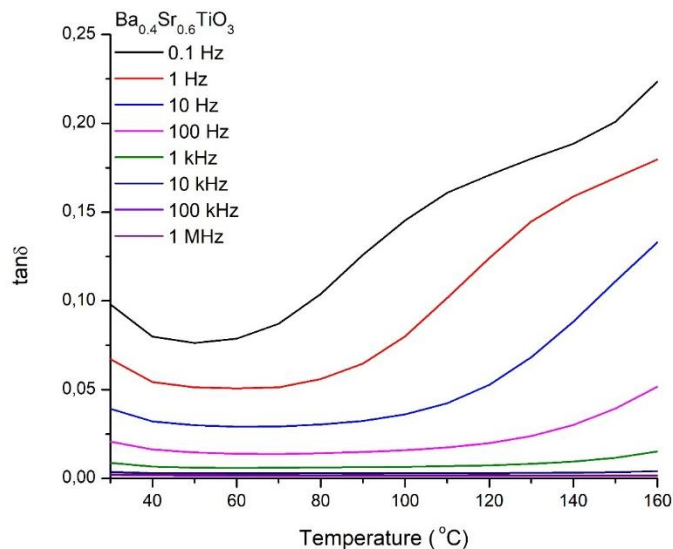
Στο Σχήμα 3.57 παρουσιάζεται το διάγραμμα της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του δείγματος $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας για το εύρος θερμοκρασιών από 30 έως 160 °C . Το $\tan\delta$ εμφανίζει έντονα φθίνουσα συμπεριφορά με την αύξηση της συχνότητας και ισχυρή θερμική εξάρτηση. Οι μεγαλύτερες τιμές καταγράφονται σε χαμηλές συχνότητες (0.1 – 1 Hz) και σε υψηλές θερμοκρασίες, φτάνοντας έως και ~0.22 στους 160 °C. Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει την κυριαρχία θερμοδιεγειρόμενων απωλειών λόγω αγωγικών μηχανισμών ή πόλωσης των επιφανειακών φορτίων και των φορτίων στα όρια των κόκκων. Σε υψηλότερες συχνότητες (≥ 10 kHz), το $\tan\delta$ σταθεροποιείται σε χαμηλές τιμές (<0.01), αποκαλύπτοντας χαμηλές απώλειες. Η προοδευτική αύξηση του $\tan\delta$ με τη θερμοκρασία και η χρονικά εξαρτώμενη πόλωση επιβεβαιώνουν τη χαρακτηριστική παραηλεκτρική φύση του $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$.



Σχήμα 3.58: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.58 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση (α) του πραγματικού (ϵ') και (β) του φανταστικού (ϵ'') μέρους του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ για το εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 1 MHz. Σύμφωνα με αυτό, το ϵ' μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους $\sim 100^{\circ}\text{C}$ και στη συνέχεια ακολουθεί μία ήπια αύξηση, ειδικά για χαμηλές συχνότητες (0.1 και 1 Hz), φαινόμενο που υποδεικνύει την ενεργοποίηση των θερμικά εξαρτώμενων μηχανισμών πόλωσης όπως είναι η πόλωση χώρου ή των ορίων των κόκκων. Η χαμηλή ένταση της μεταβολής και η απουσία διακριτής κορυφής φανερώνουν την παραηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού, αποτέλεσμα της υψηλής περιεκτικότητας σε Sr που καταστέλλει την τυπική φασική μετάβαση του BaTiO_3 .

Αντίστοιχα, το φανταστικό μέρος (ϵ'') ακολουθεί ανάλογη θερμοκρασιακή τάση. Οι τιμές του αυξάνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές συχνότητες, γεγονός που σχετίζεται με τη θερμοδιεγερόμενη αγωγιμότητα και τις ενδοκρυσταλλικές απώλειες. Σε υψηλότερες συχνότητες, το ϵ'' παραμένει σχεδόν σταθερό και σε χαμηλά επίπεδα, καθιστώντας το υλικό κατάλληλο για εφαρμογές υψηλής συχνότητας με ελεγχόμενες απώλειες.

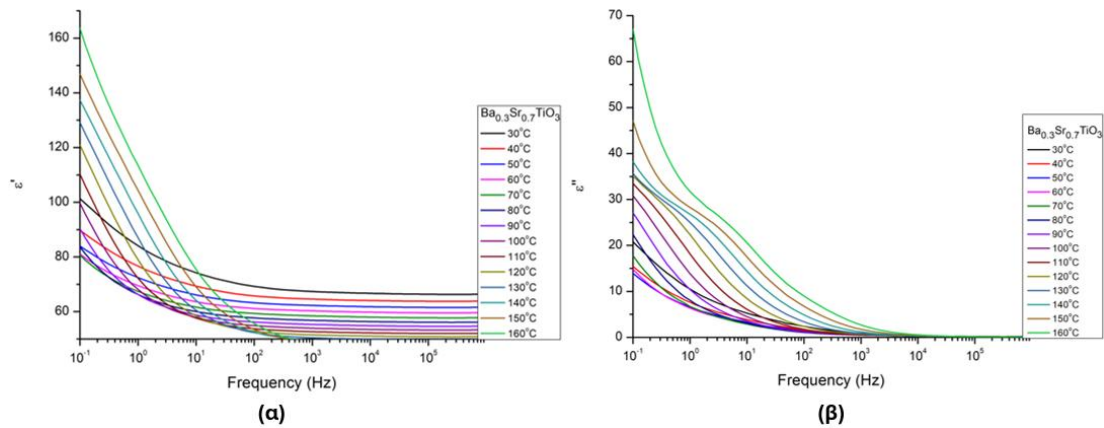


Σχήμα 3.59: Η εφαιπόμενη απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.59 απεικονίζεται η θερμοκρασιακή συμπεριφορά της διηλεκτρικής απώλειας ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$, στο εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 MHz. Το $\tan\delta$ διατηρείται σχετικά χαμηλό σε θερμοκρασίες κάτω των 60 °C, ενώ παρουσιάζει σταθερή αύξηση με τη θερμοκρασία, ιδίως στις χαμηλές συχνότητες (0.1–1 Hz), όπου καταγράφονται μέγιστες τιμές έως ~0.22 στους 160 °C. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει την ενίσχυση θερμοδιεγειρόμενων αγωγίμων μηχανισμών και τη δράση των φορτίων στα όρια των κόκκων. Η αύξηση αυτή είναι πιο ήπια για ενδιάμεσες συχνότητες (από 100 Hz έως 10 kHz), ενώ σε συχνότητες άνω των 10 kHz, το $\tan\delta$ παραμένει πολύ χαμηλό (< 0.01), υποδεικνύοντας εξαιρετικά περιορισμένες απώλειες. Αυτή η διπλή συμπεριφορά υποδηλώνει ότι το υλικό, παρά τις θερμικές απώλειες σε αργές εναλλαγές πεδίου, παρουσιάζει πολύ ικανοποιητική απόδοση σε εφαρμογές υψηλής συχνότητας.

Συνοψίζοντας, το $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ συνδυάζει μέτρια θερμική σταθερότητα με καλή διηλεκτρική συμπεριφορά σε υψηλές συχνότητες, ενώ η αυξημένη περιεκτικότητα Sr ενισχύει τη χρονικά καθυστερημένη απόκριση σε χαμηλότερες συχνότητες.

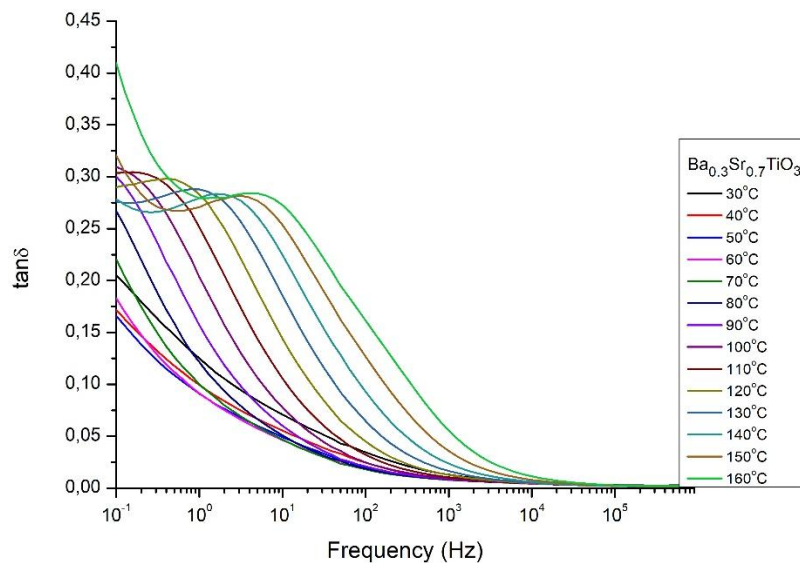
$\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$



Σχήμα 3.60: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

Στο Σχήμα 3.60 αποτυπώνεται η εξάρτηση του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ από 30 έως 160 °C. Το ϵ' παρουσιάζει έντονα φθίνουσα τάση με την αύξηση της συχνότητας, όπως αναμένεται για συστήματα με ισχυρή πόλωση χώρου. Οι τιμές του αυξάνονται σημαντικά με τη θερμοκρασία, φτάνοντας στους ~160 στη συχνότητα των 0.1 Hz στους 160 °C, γεγονός που υποδεικνύει αυξημένη θερμοδιεγερόμενη πόλωση λόγω έντονης διαταραχής στη μικροδομή από την υψηλή περιεκτικότητα Sr.

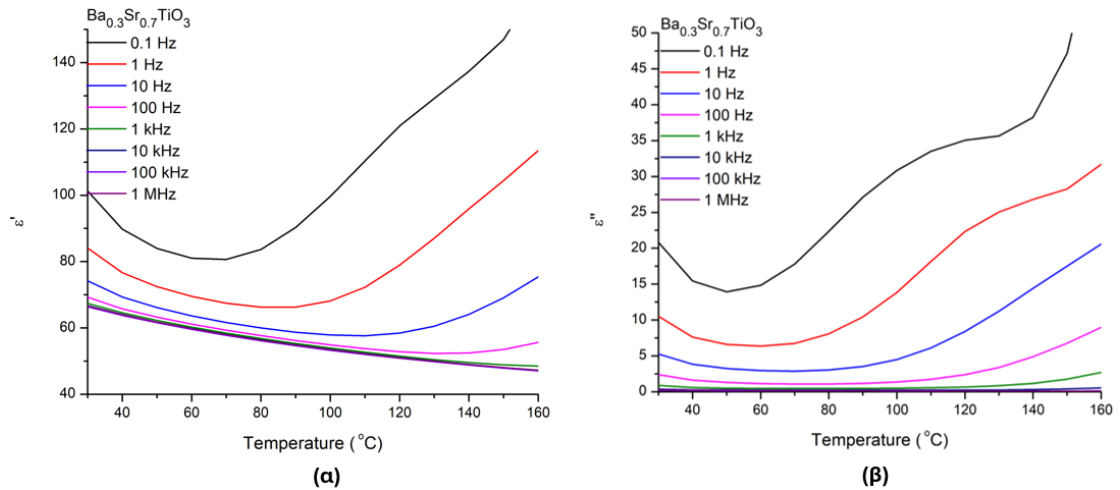
Όσον αφορά στο ϵ'' , παρουσιάζει αντίστοιχα υψηλή θερμική και συχνοεξαρτώμενη διασπορά. Σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες, οι τιμές υπερβαίνουν το 60, ένδειξη ισχυρής θερμοδιεγερόμενης αγωγιμότητας και απορρόφησης ενέργειας. Σε συχνότητες άνω των 10 kHz, οι απώλειες μειώνονται απότομα, διατηρώντας την απόδοση του υλικού σε υψηλής συχνότητας εφαρμογές.



Σχήμα 3.61: Η εφαιπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

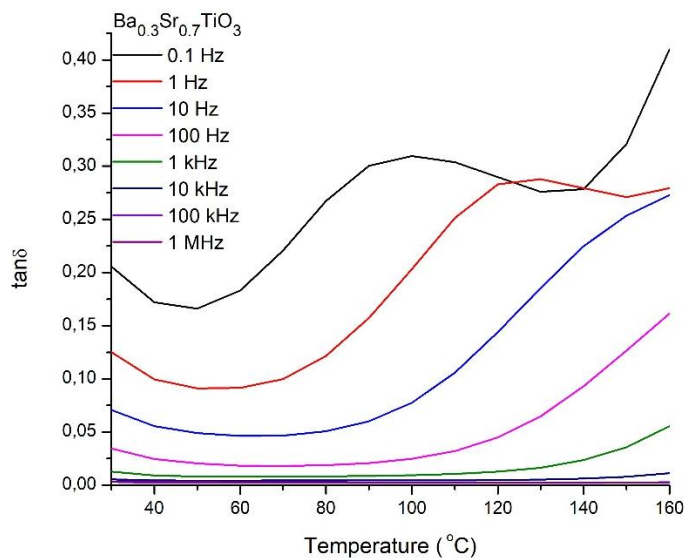
Στο Σχήμα 3.61 απεικονίζεται η εξάρτηση του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του δείγματος $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$, από 30 έως 160 °C. Παρατηρείται έντονα η φθίνουσα συμπεριφορά του με την αύξηση της συχνότητας, όπως και η υψηλή θερμική του εξάρτηση. Στις χαμηλές συχνότητες (0.1–10 Hz), το $\tan\delta$ φτάνει σε υψηλές τιμές, έως και ~0.40 στους 160 °C, φανερώνοντας εντονότατες απώλειες λόγω θερμοδιεγερόμενης αγωγιμότητας και πόλωσης χώρου. Σημαντικό είναι και το εύρος της διασποράς, καθώς η μορφή των καμπυλών υποδηλώνει την παρουσία περισσότερων του ενός μηχανισμών χαλάρωσης, με πιθανή συμβολή επιφανειακής πόλωσης ή μεταφοράς φορτίου μέσω των ορίων των κόκκων. Με την αύξηση της συχνότητας, το $\tan\delta$ μειώνεται γρήγορα και σταθεροποιείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (>10 kHz), κάτι που αποτελεί τυπική ένδειξη ότι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί απώλειας είναι βραδείας απόκρισης και δεν επηρεάζουν τη συμπεριφορά σε υψηλής συχνότητας εφαρμογές.

Συνοψίζοντας, το δείγμα $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση ενέργειας και θερμική ευαισθησία, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές χαμηλής συχνότητας, ή όπου απαιτείται υψηλή διηλεκτρική απόκριση, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις σχετικά υψηλές διηλεκτρικές του απώλειες.



Σχήμα 3.62: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

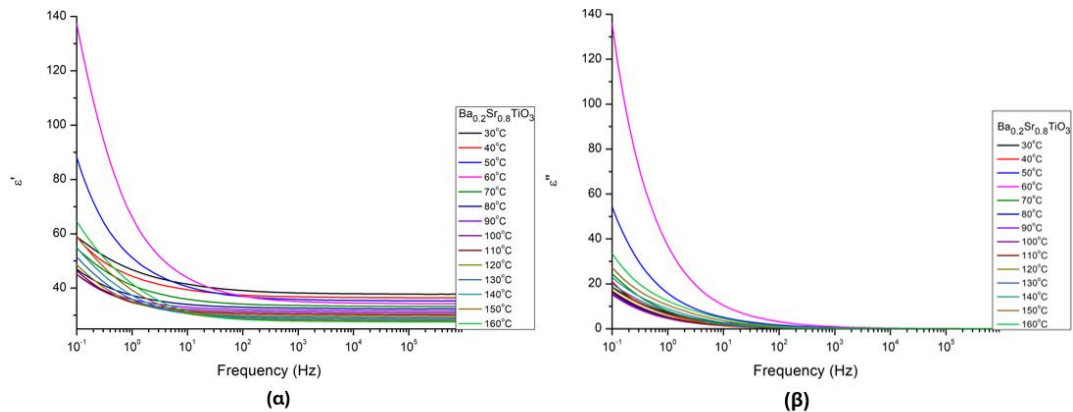
Στο Σχήμα 3.62 παρουσιάζεται το πραγματικό (ϵ') και το φανταστικό (ϵ'') μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις συχνότητες από 0.1 Hz έως 1 MHz. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ') εμφανίζει χαρακτηριστική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, στις χαμηλότερες συχνότητες μετά τους 80 $^{\circ}\text{C}$ παρουσιάζεται μία αύξηση, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία φασικής μετάβασης σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή. Η φθίνουσα πορεία με τη συχνότητα υποδεικνύει την ύπαρξη διαφόρων μηχανισμών πόλωσης, κυρίως σε χαμηλές συχνότητες όπου ενεργοποιούνται διεργασίες, όπως είναι η πόλωση των ορίων των κόκκων του κεραμικού υλικού. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο φανταστικό μέρος (ϵ''), το οποίο αυξάνεται σημαντικά με τη θερμοκρασία στις χαμηλές συχνότητες. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την ενεργοποίηση θερμικά διεγερόμενων φορέων αγωγιμότητας, παραδείγματος χάριν, εγκλωβισμένων φορτίων και ιοντικών ελαττωμάτων. Η αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών επιβεβαιώνει την ύπαρξη μηχανισμών χαλάρωσης με μεγάλη χρονική σταθερά, που κυριαρχούν σε χαμηλές συχνότητες και ενισχύονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.63: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.63, εμφανίζει σαφή αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, ιδίως στις χαμηλές συχνότητες (0.1–100 Hz), γεγονός που υποδηλώνει την ενίσχυση των θερμικά διεγερόμενων μηχανισμών χαλάρωσης και της αγωγίμης συνιστώσας του υλικού. Η καμπυλότητα και η απότομη αύξηση της τιμής του $\tan\delta$ στις χαμηλότερες συχνότητες, ιδίως πάνω από τους 100 °C, σχετίζεται με τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα, όπως είναι η πόλωση των ορίων των κόκκων του κεραμικού υλικού, η αγωγιμότητα μέσω παγιδευμένων φορτίων και η διασπορά τύπου Maxwell–Wagner. Αντιθέτως, στις υψηλές συχνότητες, η εφαπτομένη απωλειών διατηρείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα και μεταβάλλεται ήπια, αντανakλώντας τον κατασταλτικό ρόλο της συχνότητας σε αργούς μηχανισμούς πόλωσης. Η συμπεριφορά αυτή συνάδει με την παραηλεκτρική φύση του υλικού.

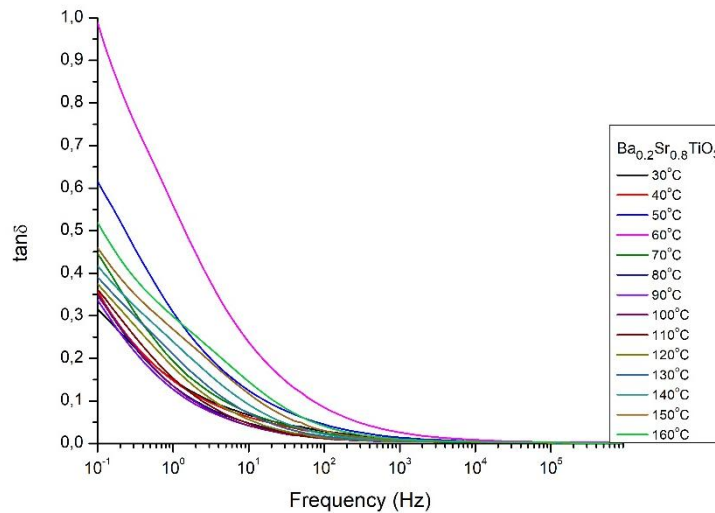
$\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$



Σχήμα 3.64: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

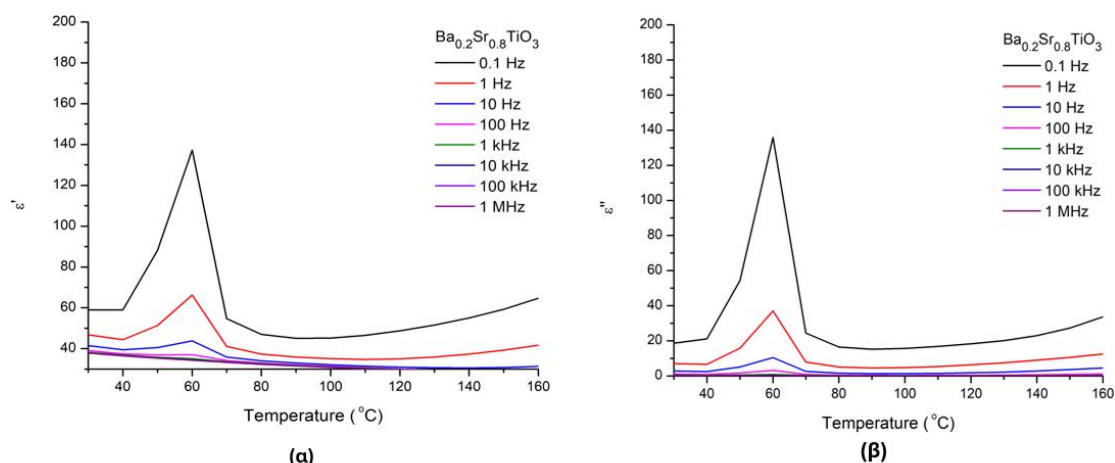
Στο Σχήμα 3.64 παρουσιάζεται η συχνοεξαρτώμενη διηλεκτρική συμπεριφορά του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ στο εύρος θερμοκρασιών από 30 έως 160 °C. Το πραγματικό μέρος ϵ' (Σχήμα 3.64 α) παρουσιάζει σαφώς υψηλότερες τιμές σε χαμηλές συχνότητες και σε θερμοκρασίες κοντά στους 60 °C, όπου καταγράφεται κορυφή ~135, πιθανώς συνδεδεμένη με την ύπαρξη έντονης πόλωσης. Με την αύξηση της συχνότητας, παρατηρείται η χαρακτηριστική μείωση του ϵ' , καθώς μηχανισμοί όπως η πόλωση χώρου και διεπιφανειακές χαλαρώσεις καθίστανται ανενεργοί.

Το ϵ'' , σύμφωνα με το Σχήμα 3.64 (β), ακολουθεί αντίστοιχη συμπεριφορά με ισχυρή θερμοευαισθησία, εμφανίζοντας την αντίστοιχη ευδιάκριτη κορυφή στη θερμοκρασία των 60 °C και τη συχνότητα των 0.1 Hz. Η απότομη μείωση του ϵ'' με τη συχνότητα επιβεβαιώνει την κυριαρχία βραδέων μηχανισμών απώλειας (όπως είναι η αγωγιμότητα και η πόλωση στα όρια κόκκων), ενώ σε υψηλότερες συχνότητες το σύστημα εμφανίζει σαφώς χαμηλότερες απώλειες.



Σχήμα 3.65: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ συναρτήσει της συχνότητας.

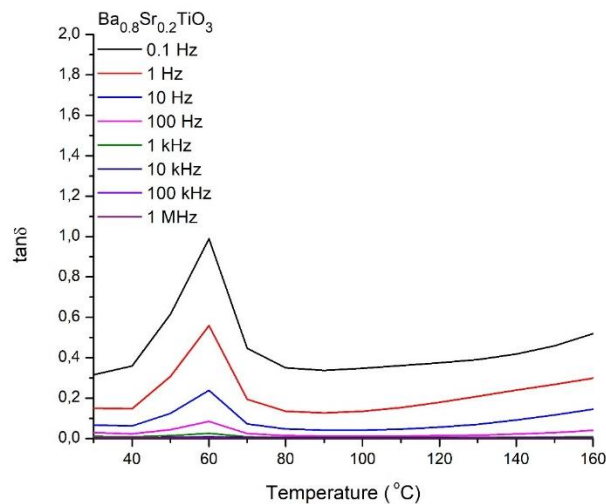
Στο Σχήμα 3.65 παρουσιάζεται η εξάρτηση της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του δείγματος $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ από τη συχνότητα, από τους 30 έως του 160 °C. Σύμφωνα με αυτό, το $\tan\delta$ εμφανίζει έντονα φθίνουσα πορεία με την αύξηση της συχνότητας, όπως αναμένεται για πολωτικά υλικά όπου οι χαμηλής συχνότητας μηχανισμοί κυριαρχούν σε αργές μεταβολές πεδίου. Σημαντική αύξηση του $\tan\delta$ σημειώνεται στους 60 °C, όπου αγγίζει τη μέγιστη τιμή, υποδηλώνοντας μηχανισμούς χαλάρωσης, που συνοδεύονται από υψηλές απώλειες ενέργειας. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 100 °C, το $\tan\delta$ μειώνεται συγκριτικά, πιθανόν λόγω της σταθεροποίησης της παραηλεκτρικής φάσης ή της εξασθένησης των πολωτικών διεργασιών που προκαλούσαν μέγιστη απορρόφηση. Στις υψηλές συχνότητες (≥ 10 kHz), οι απώλειες μειώνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (< 0.01), γεγονός που επιβεβαιώνει την καλή απόκριση του υλικού σε εφαρμογές υψηλής συχνότητας. Η συμπεριφορά αυτή καθιστά το $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ ιδιαίτερα ενδιαφέρον για εφαρμογές σε περιοχές θερμοκρασιακής ευαισθησίας, όπως αισθητήρες ή ενεργές ζώνες πυκνωτών μεταβλητής διηλεκτρικής σταθεράς.



Σχήμα 3.66: (α) Το πραγματικό και (β) το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.66 απεικονίζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών (ϵ' και ϵ'') του δείγματος $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ στις συχνότητες από 0.1 Hz έως 1 MHz. Το ϵ' που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.66 (α), παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τα προηγούμενα δείγματα. Ωστόσο, η έντονη κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή των 60 °C στις χαμηλές συχνότητες ενδεχομένως συνδέεται με την ενεργοποίηση θερμικά διεγερόμενων μηχανισμών πόλωσης. Η εξαφάνιση της κορυφής στις υψηλότερες συχνότητες υποδεικνύει την ύπαρξη μηχανισμού χαλάρωσης με χαρακτηριστικό χρόνο απόκρισης, πέραν του οποίου οι μηχανισμοί δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν το εξωτερικό πεδίο.

Αντίστοιχα, το ϵ'' που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.66 (β), εμφανίζει την ίδια κορυφή στην ίδια θερμοκρασία, υποδεικνύοντας την παρουσία χαρακτηριστικού χαλαρωτικού μηχανισμού, όπου οι πολωτικοί φορείς απορροφούν τη μέγιστη ενέργεια όταν ο ρυθμός τους ταυτίζεται με τη συχνότητα του επιβαλλόμενου εξωτερικού πεδίου. Σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C, και ιδιαίτερα στις υψηλές συχνότητες, οι τιμές του ϵ'' παραμένουν χαμηλές και σχεδόν σταθερές, γεγονός που υποδηλώνει καλή σταθερότητα και χαμηλές απώλειες στην παραηλεκτρική φάση.

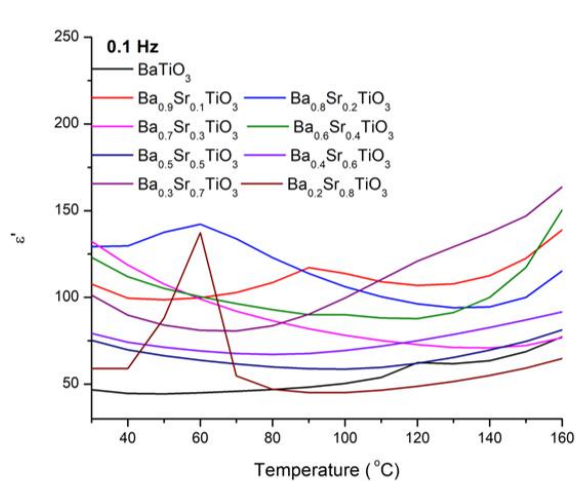


Σχήμα 3.67: Η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) του $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

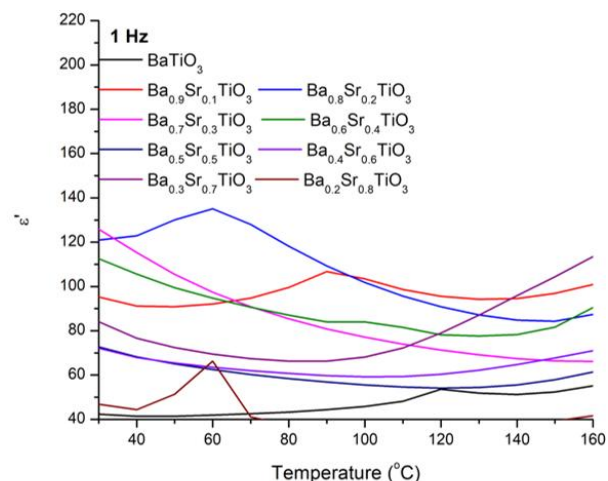
Στο Σχήμα 3.67 παρατίθεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του δείγματος $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ από 0.1 Hz έως 1 MHz. Σύμφωνα με αυτήν, παρατηρούμε ότι το $\tan\delta$ παρουσιάζει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στις χαμηλές συχνότητες, με πιο έντονο παράδειγμα τη συχνότητα των 0.1 Hz, όπου εμφανίζεται ξανά η απότομη κορυφή γύρω στους 60 °C, η οποία ακολουθείται από σταδιακή αύξηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, το $\tan\delta$ μειώνεται προσωρινά αλλά αυξάνεται ξανά με την αύξηση της θερμοκρασίας, κυρίως λόγω θερμοδιεγερόμενης αγωγιμότητας, δηλαδή της αυξημένης κινητικότητας ιοντικών φορέων ή ελαττωματικών φορτίων, φαινόμενο ιδιαίτερα εμφανές σε υλικά με μικτή σύνθεση όπως το $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Σε υψηλότερες συχνότητες, οι απώλειες παραμένουν χαμηλές και σταθερές, καθώς οι μηχανισμοί που συμβάλλουν στην απορρόφηση ενέργειας δεν προλαβαίνουν να αποκρίνονται στην ταχεία εναλλαγή του πεδίου. Συνεπώς, η καμπύλη του $\tan\delta$ του συγκεκριμένου δείγματος αντικατοπτρίζει με σαφήνεια τη φασική του συμπεριφορά και τους πολωτικούς μηχανισμούς που κυριαρχούν υπό χαμηλής συχνότητας διέγερση και αυξημένη θερμοκρασία. Η απόκλιση που παρατηρείται στις διηλεκτρικές ιδιότητες του συγκεκριμένου δείγματος υποδεικνύει ότι η μέθοδος παρασκευής του συστήματος BST, όπως εφαρμόστηκε βάσει του πρωτοκόλλου της παρούσας Διατριβής, είναι αποδοτική για περιεκτικότητες στρонтίου έως 70%.

Συγκριτικά Διαγράμματα

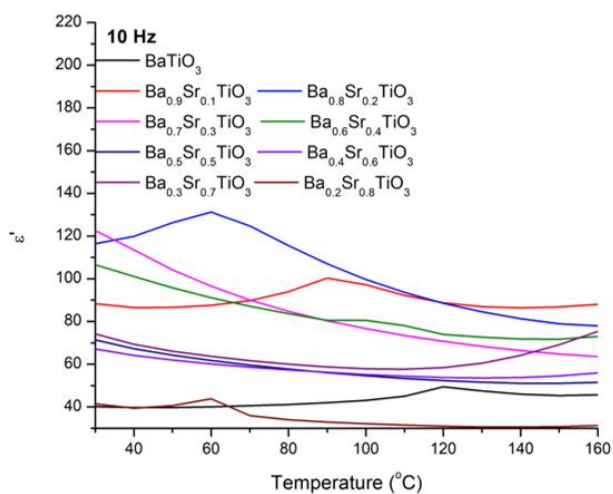
Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα των διηλεκτρικών ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων, τόσο ως προς τη θερμοκρασία όσο και ως προς τη συχνότητα, με στόχο τη συστηματική αποτίμηση της επίδρασης της σύστασης Ba/Sr στη συμπεριφορά τους.



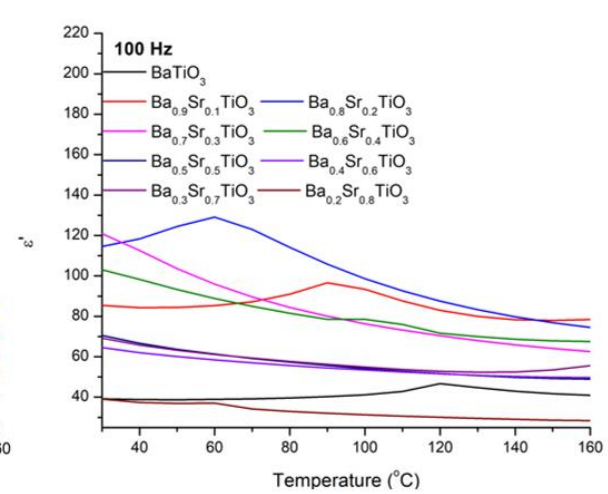
(α)



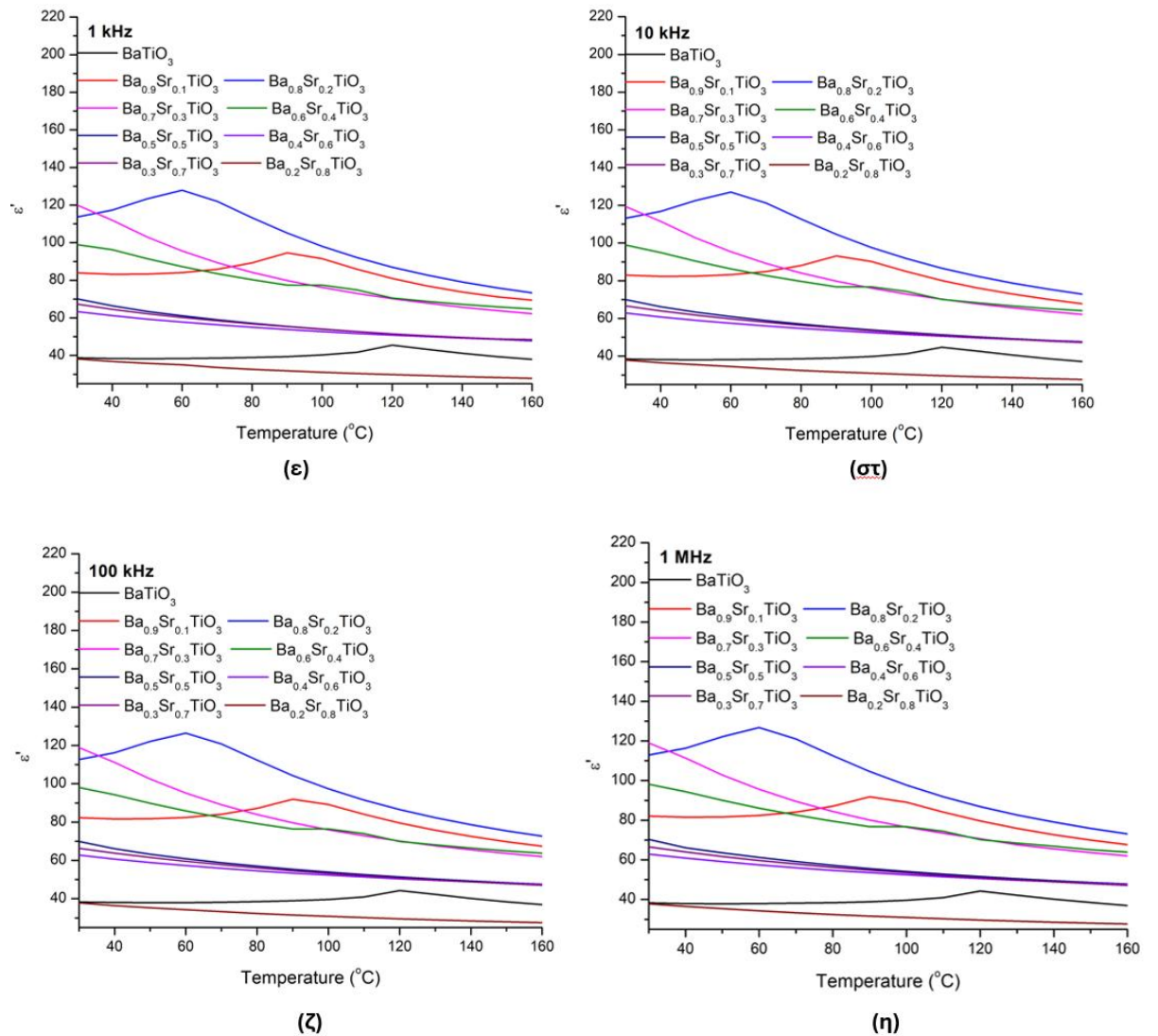
(β)



(γ)



(δ)



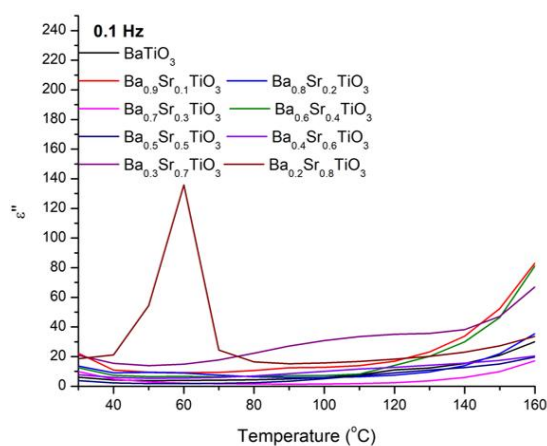
Σχήμα 3.68: Συγκριτικά διαγράμματα πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ') συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα για συχνότητες από 0.1 Hz έως 1MHz.

Από τη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' με τη θερμοκρασία για όλα τα δείγματα $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ που μελετήθηκαν στην παρούσα Διατριβή και παρατίθενται στο Σχήμα 3.68, παρατηρείται η σαφής επίδραση τόσο της περιεκτικότητας σε Sr όσο και της θερμοκρασίας. Σε όλες τις συχνότητες παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά στην πλειοψηφία των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ') συνεισφέρουν στην ικανοποιητική πολωσιμότητα, χωρίς να οδηγούν σε αυξημένες διηλεκτρικές απώλειες ή αγώγιμη συμπεριφορά

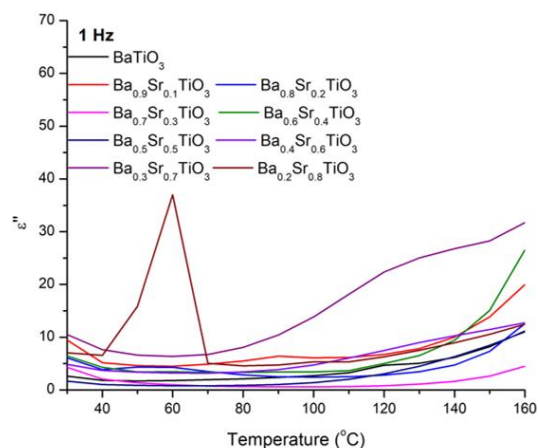
καθιστώντας τα υλικά κατάλληλα για χρήση σε ακουστικούς αισθητήρες και υδρόφωνα. Όσον αφορά στις περιεκτικότητες του στροντίου $0 \leq x \leq 0.2$ παρατηρείται μία μετάβαση της θερμοκρασίας Curie προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, η οποία διατηρείται σταθερή σε όλο το εύρος των συχνοτήτων, ενώ στις υψηλότερες περιεκτικότητες, η συγκεκριμένη κορυφή εξαφανίζεται. Πιο συγκεκριμένα, το BaTiO_3 εμφανίζει T_c στους 120°C , το $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ στους 90°C και το $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ στους 60°C . Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη, καθώς η αύξηση της περιεκτικότητας στροντίου στο σύστημα, επιβεβαιώνει τη σταθερή παραηλεκτρική τους συμπεριφορά. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ και $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, όπου παρατηρήθηκε απόκλιση από την αναμενόμενη φθίνουσα τάση, καθώς εμφάνισαν κορυφή περίπου στους 100°C και τους 60°C αντίστοιχα. Η μη μονοτονική αυτή συμπεριφορά ενδέχεται να οφείλεται σε μικροδομικές ή δομικές ιδιαιτερότητες της σύνθεσης, όπως αυξημένη ομοιογένεια ή τοπική πίεση πλέγματος, που επηρεάζουν την πολωσιμότητα και τη σταθερότητα της σιδηροηλεκτρικής φάσης. Επίσης, η παρατηρούμενη κορυφή που εμφανίζεται στο δείγμα $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ αποδίδεται στην ενεργοποίηση θερμικά διεγερόμενων μηχανισμών πόλωσης, γεγονός που ενδεχομένως καθιστά απαραίτητη τη διαφοροποίηση τόσο των συνθηκών παρασκευής όσο και των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων σε σύγκριση με τα προηγούμενα δείγματα, κατά την ανάπτυξή τους μέσω της τεχνικής sol-gel.

Επιπροσθέτως, στις ενδιάμεσες συχνότητες ($10\text{--}100\text{ Hz}$), παρατηρείται γενικά η σταδιακή μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της θερμοκρασίας για τα περισσότερα δείγματα, ενώ η παρουσία ή απουσία κορυφών εξαρτάται από τη συγκεκριμένη σύνθεση. Στις υψηλότερες συχνότητες ($1\text{ kHz--}1\text{ MHz}$), όλες οι καμπύλες παρουσιάζουν μια σχεδόν μονοτονική μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που οφείλεται στον περιορισμό των πολώσεων προσανατολισμού και χώρου σε υψηλούς ρυθμούς εναλλαγής του πεδίου. Βάσει των αποτελεσμάτων, τα δείγματα εμφάνισαν διασπορά ε' και ενίσχυση των απωλειών σε χαμηλές συχνότητες, φαινόμενα που σχετίζονται με τη χαλάρωση Maxwell-Wagner και την αγωγιμότητα ορίων κόκκων.

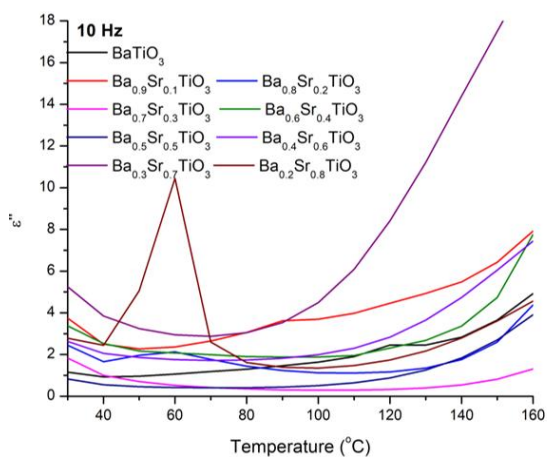
Επιπλέον, παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας στροντίου διαταράσσει τη συμμετρία του κρυστάλλου, εξαιτίας της μικρότερης ιοντικής του ακτίνας σε σχέση με το βάριο, μειώνοντας την πόλωση του, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του τελικού προϊόντος.



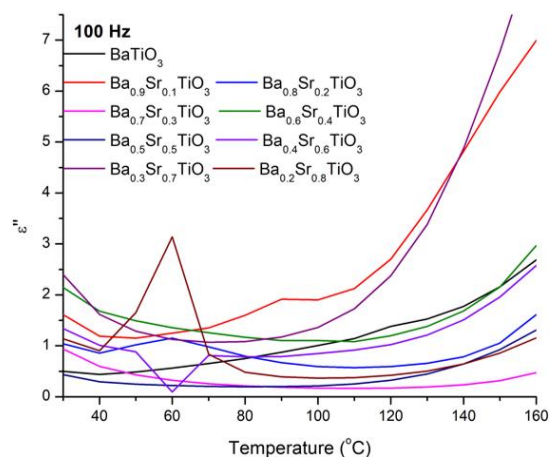
(α)



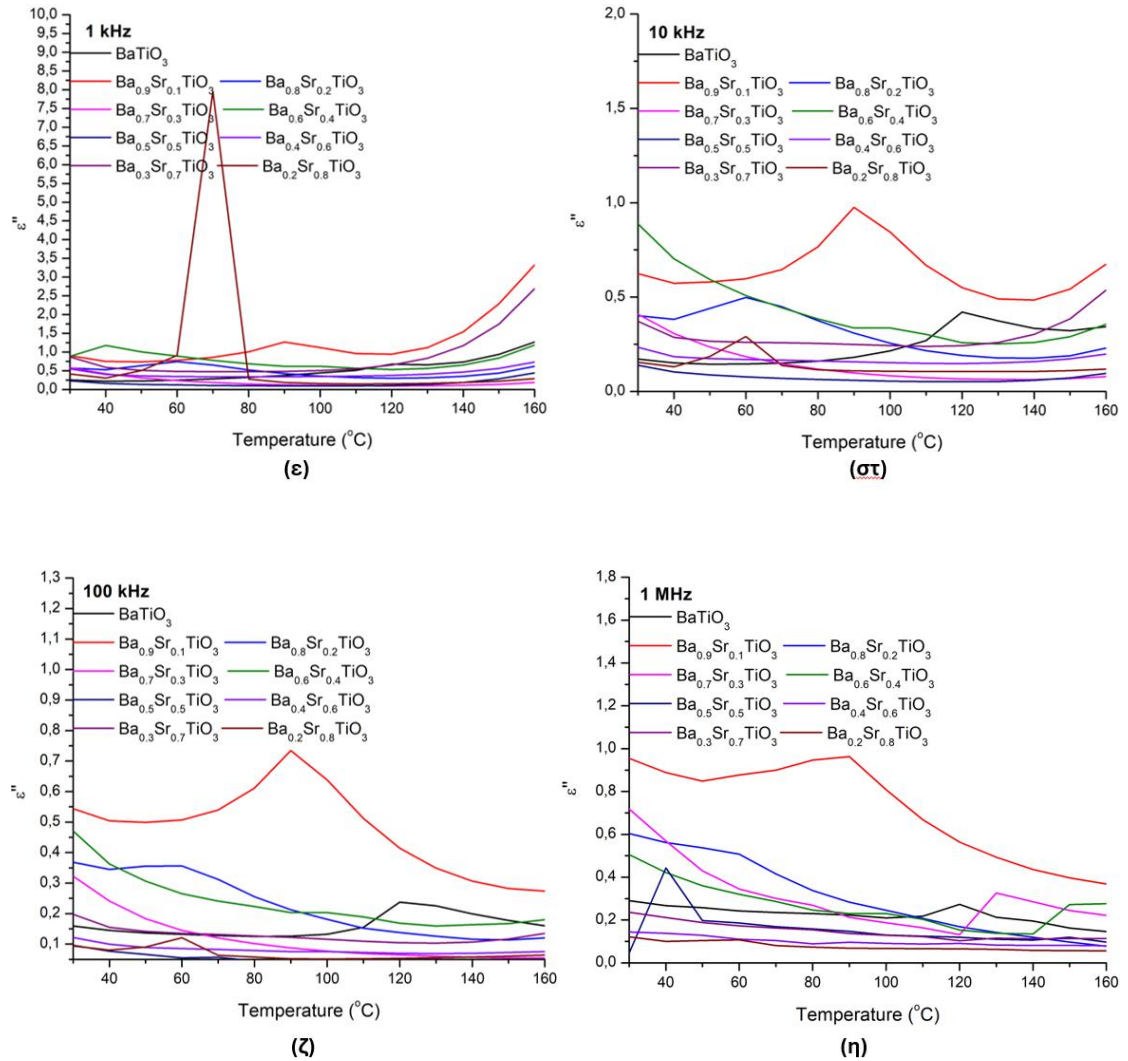
(β)



(γ)



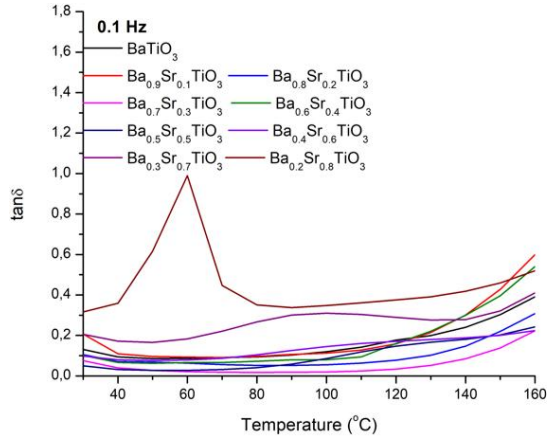
(δ)



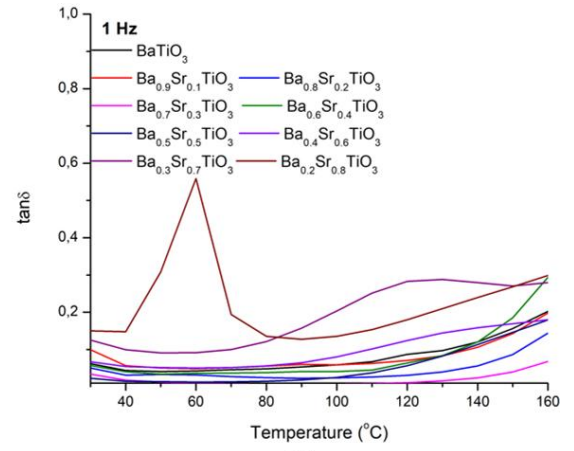
Σχήμα 3.69: Συγκριτικά διαγράμματα φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ'') συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα για συχνότητες από 0.1 Hz έως 1MHz.

Με βάση τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ'') σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, για τις συχνότητες από 0.1 Hz έως 1MHz, για όλες τις περιεκτικότητες Sr των δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ που μελετήθηκαν και που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.69, διαπιστώνεται πως στις χαμηλές συχνότητες (0.1–100 Hz) όλα τα υλικά με παρουσιάζουν αισθητή αύξηση της διηλεκτρικής απώλειας στις υψηλές θερμοκρασίες, στοιχείο που συσχετίζεται με ενισχυμένους θερμικά διεγερόμενους μηχανισμούς, όπως η πόλωση χώρου. Στις συχνότητες από 1kHz έως 1 MHz, η απώλεια μειώνεται σημαντικά και η διαφορά μεταξύ των συνθέσεων

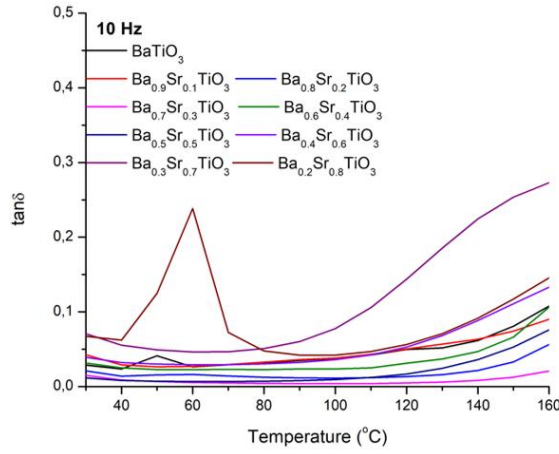
περιορίζεται, γεγονός που αντανακλά τον κατασταλτικό ρόλο της συχνότητας στους μηχανισμούς μεταφοράς φορτίου. Εντυπωσιακή είναι η παρουσία έντονης αιχμής για τη σύνθεση με $x = 0.8$, η οποία οφείλεται στους λόγους που προαναφέρθηκαν. Επιπλέον, παρατηρείται μείωση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της περιεκτικότητας στροντίου στην πλειοψηφία των συχνοτήτων. Συνολικά, οι μεταβολές του ϵ'' επιβεβαιώνουν ότι οι απώλειες εξαρτώνται έντονα τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από τη χημική σύνθεση, επηρεαζόμενες από πολωτικούς και αγώγιμους μηχανισμούς που τροποποιούνται με την αύξηση του Sr.



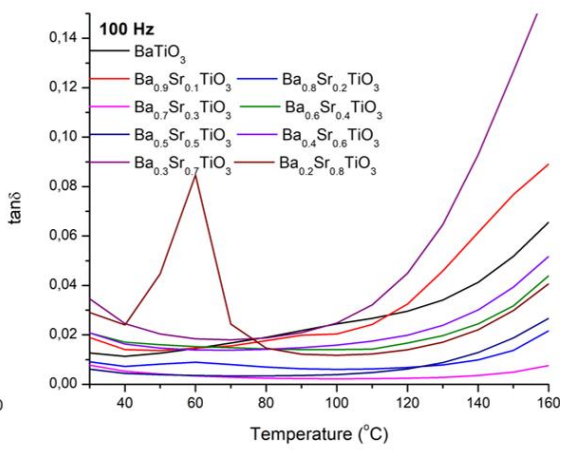
(α)



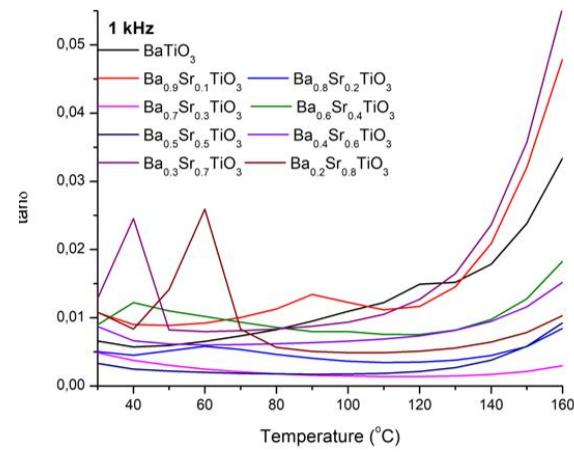
(β)



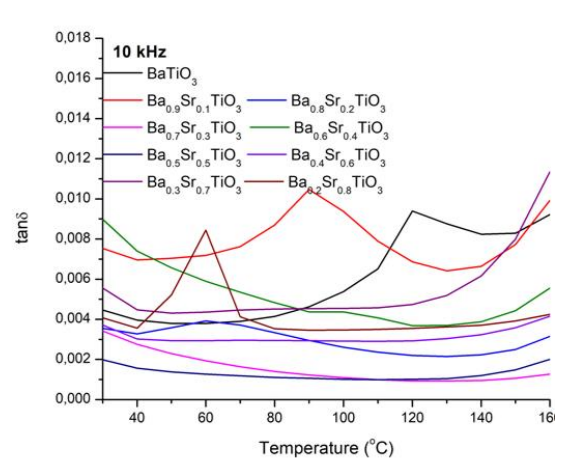
(γ)



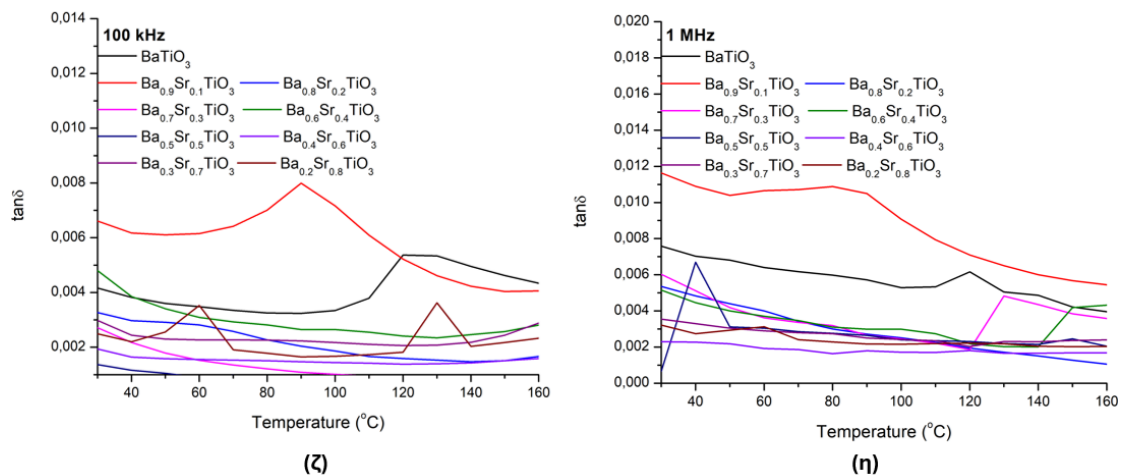
(δ)



(ε)

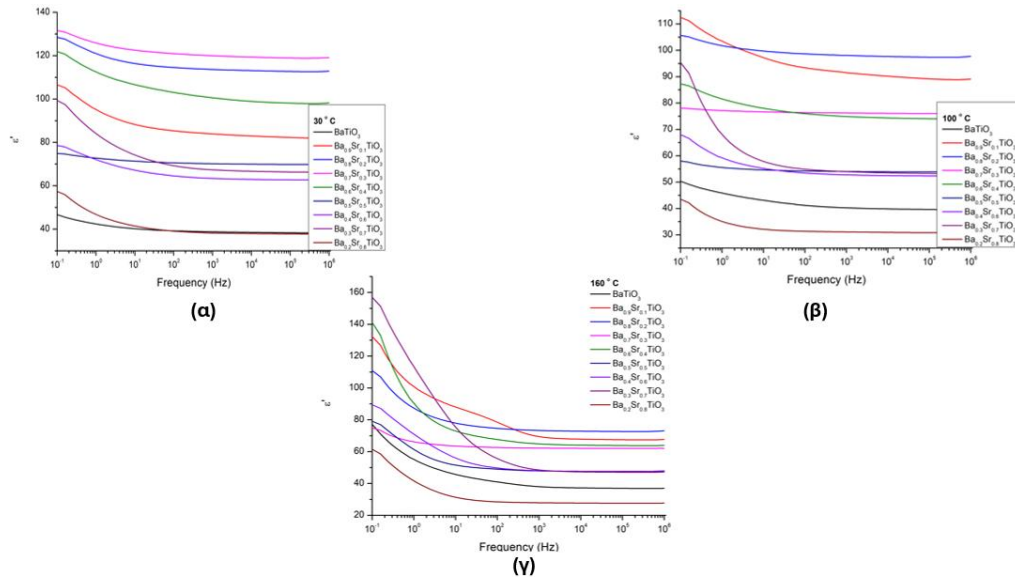


(σ)



Σχήμα 3.70: Συγκριτικά διαγράμματα εφαιπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα για συχνότητες από 0.1 Hz έως 1MHz.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων της εφαιπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της θερμοκρασίας των δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ που παρατίθεται στο Σχήμα 3.70, παρατηρείται σαφής εξάρτηση της τιμής της από την περιεκτικότητα σε Sr και τη συχνότητα. Το δείγμα $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, παρουσιάζει χαρακτηριστική αιχμή γύρω στους 60 °C, η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη χαλάρωσης τύπου Maxwell–Wagner, και ενδεχομένως να οφείλεται στον τρόπο παρασκευής του υλικού. Στις υψηλές συχνότητες (≥ 100 Hz), η απώλεια παραμένει γενικά χαμηλή για όλα τα δείγματα, με σχεδόν επίπεδες ή ελαφρώς αυξανόμενες τάσεις με τη θερμοκρασία, γεγονός που υποδεικνύει ότι κυριαρχούν μηχανισμοί ταχείας πόλωσης (όπως η ενδοατομική μετατόπιση ιόντων) και περιορίζεται η συνεισφορά από αργούς μηχανισμούς ή πόλωση χώρου. Η γενική αύξηση του $\tan\delta$ με τη θερμοκρασία στα περισσότερα δείγματα καταδεικνύει την ενεργοποίηση θερμικά διεγερόμενων διεργασιών αγωγιμότητας ή χαλάρωσης. Στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα Sr ($x \geq 0.6$), το $\tan\delta$ παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα χωρίς αξιοσημείωτες μεταβολές, γεγονός που συμβαδίζει με την παραηλεκτρική φύση τους και την εξασθένιση του φαινομένου πόλωσης.

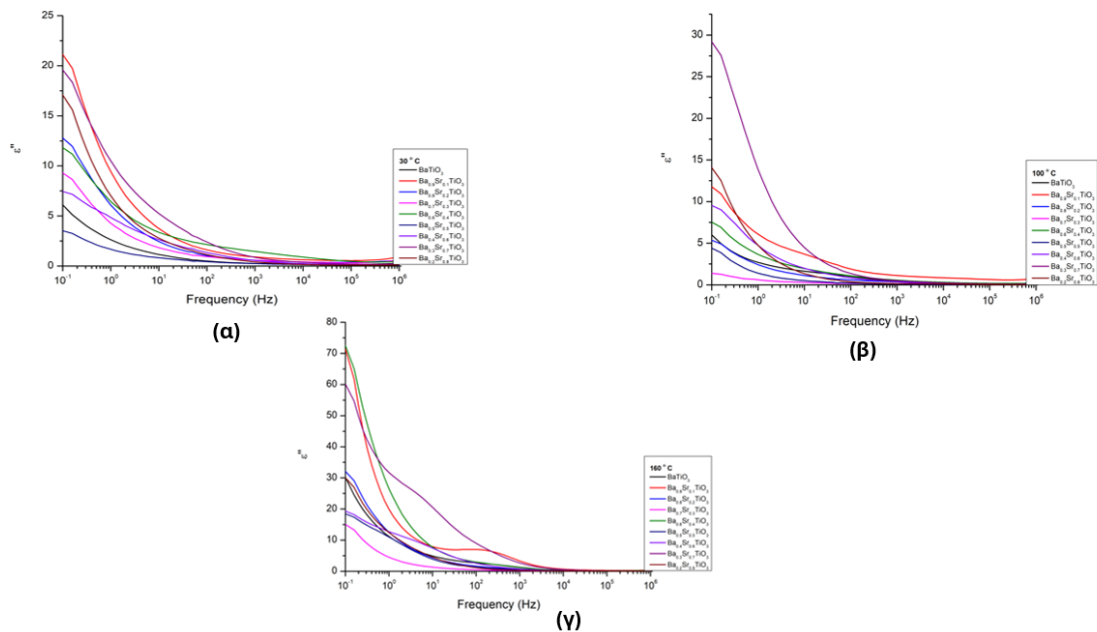


Σχήμα 3.71: Συγκριτικά διαγράμματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς όλων των δειγμάτων συναρτήσει της συχνότητας στους (α) 30 °C, (β) 100 °C και (γ) 160 °C.

Στο Σχήμα 3.71 απεικονίζονται τα συγκριτικά διαγράμματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ') όλων των δειγμάτων του $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ που μελετήθηκαν στην παρούσα Διατριβή, συναρτήσει της συχνότητας στις θερμοκρασίες των 30, 100 και 160 °C. Στους 30 °C (Σχήμα 3.71 α), όπου οι περισσότερες συνθέσεις βρίσκονται στη σιδηροηλεκτρική ή μερικώς πολωμένη κατάσταση, παρατηρούνται υψηλότερες τιμές ϵ' για τα δείγματα που περιέχουν και στρόντιο, ενώ το καθαρό BaTiO_3 εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή, λόγω της ήδη περιορισμένης πολωσιμότητας. Όλες οι συνθέσεις εμφανίζουν ήπια διασπορά με τη συχνότητα, χαρακτηριστική του μηχανισμού πόλωσης χώρου και οριακών κόκκων.

Στους 100 °C (Σχήμα 3.71 β), η επίδραση της θερμοκρασίας γίνεται περισσότερο εμφανής, με την πλειοψηφία των δειγμάτων να διατηρούν σχετικά σταθερές τιμές ϵ' στο σύνολο του φάσματος, γεγονός που υποδηλώνει τη θερμική σταθερότητα του συστήματος. Τα δείγματα, με $0.6 \leq x \leq 0.7$, αν και εμφανίζουν αυξημένο ϵ' σε χαμηλές συχνότητες, παρουσιάζουν πιο έντονη πτώση με την αύξηση της συχνότητας, στοιχείο που φανερώνει συμμετοχή αργών μηχανισμών πόλωσης.

Στους 160 °C (Σχήμα 3.71 γ), όλες οι συνθέσεις βρίσκονται σε πλήρως παραηλεκτρική φάση. Οι τιμές ε' τείνουν να συγκλίνουν και η διαφορά μεταξύ των δειγμάτων περιορίζεται. Η συχνοτική διασπορά είναι εμφανής κυρίως σε χαμηλές συχνότητες, ενώ από τα 1 kHz και άνω η σταθερότητα των τιμών είναι κοινό χαρακτηριστικό.



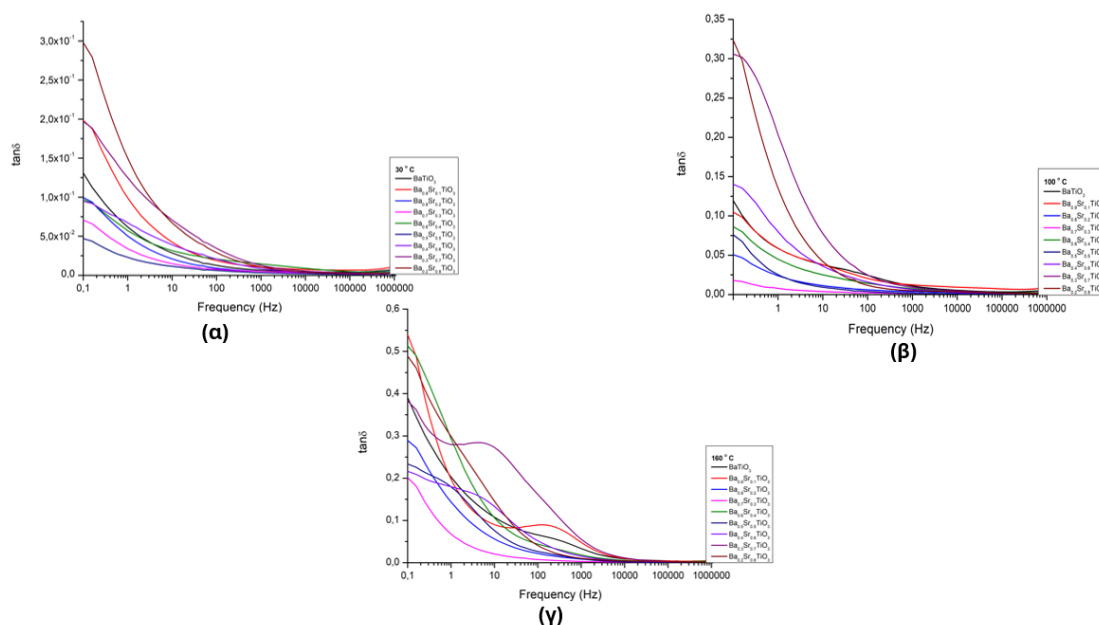
Σχήμα 3.72: Συγκριτικά διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς όλων των δειγμάτων συναρτήσει της συχνότητας στους (α) 30 °C, (β) 100 °C και (γ) 160 °C

Στο Σχήμα 3.72 απεικονίζεται το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ'') συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δείγματα $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ που αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν στις θερμοκρασίες 30 °C, 100 °C και 160 °C. Τα διαγράμματα αυτά αναδεικνύουν τη σημαντική επίδραση τόσο της συχνότητας όσο και της σύστασης στις διηλεκτρικές απώλειες.

Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του ϵ'' παρουσιάζουν έντονα φθίνουσα τάση με την αύξηση της συχνότητας για όλα τα δείγματα και στις τρεις θερμοκρασίες. Η ένταση της ϵ'' είναι μεγαλύτερη στις χαμηλές συχνότητες, όπου οι πόλοι προλαβαίνουν να ευθυγραμμιστούν με το εναλλασσόμενο πεδίο, ενώ καθώς η συχνότητα αυξάνεται, η

απόκριση των μηχανισμών πόλωσης μειώνεται, οδηγώντας σε σημαντική πτώση της ε'' .

Στους 30 °C (Σχήμα 3.72 α) η μεγαλύτερη τιμή της ε'' στις χαμηλές συχνότητες καταγράφεται για το δείγμα $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$, ενώ ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά τα δείγματα με $x=0.7, 0.8, 0.2, 0.4, 0.3, 0.6, 0$ και 0.5 . Η συγκεκριμένη κατάταξη υποδεικνύει ότι οι διηλεκτρικές απώλειες σχετίζονται όχι μόνο με την περιεκτικότητα σε Sr, αλλά και με την επίδραση της μικροδομής και των διεπιφανειών, καθώς τα ενδιάμεσα ποσοστά Sr (ιδίως $x=0.7$ και 0.8) εμφανίζουν ιδιαίτερα ενισχυμένη απώλεια. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 160 °C (Σχήμα 3.72 α και β), η τιμή της ε'' αυξάνεται σημαντικά σε όλα τα δείγματα, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση θερμικά διεγερόμενων αγωγίμων φορέων και στην εμφάνιση χαλάρωσης τύπου Maxwell–Wagner.



Σχήμα 3.73: Συγκριτικά διαγράμματα της εφαιτομένης απωλειών όλων των δειγμάτων συναρτήσει της συχνότητας στους (α) 30 °C, (β) 100 °C και (γ) 160 °C

Η ανάλυση των συγκριτικών καμπυλών της εφαιτομένης απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασίες 30, 100 και 160 °C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.73, δίνει μία σαφή εικόνα της ενεργειακής συμπεριφοράς των διαφόρων συνθέσεων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Στους 30 °C (Σχήμα 3.73 α), η διηλεκτρική απώλεια ($\tan\delta$)

των δειγμάτων $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ εμφανίζει φθίνουσα εξάρτηση από τη συχνότητα σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, στοιχείο που υποδηλώνει την κυριαρχία της πόλωσης των ορίων των κόκκων και της χαλάρωσης τύπου Maxwell–Wagner στις χαμηλές συχνότητες. Επιπλέον, η κατάταξη των δειγμάτων ως προς την τιμή του $\tan\delta$ στις χαμηλές συχνότητες δείχνει ότι το δείγμα με $x=0.8$ εμφανίζει τις υψηλότερες απώλειες, ακολουθούμενο από τα $x=0.7, 0.1, 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.5$ και 0.3 . Η συμπεριφορά αυτή φανερώνει την επίδραση τόσο της σύνθεσης όσο και της μικροδομής, καθώς η αύξηση της περιεκτικότητας του Sr στο δείγμα ενισχύει σε ορισμένες περιπτώσεις την αγωγιμότητα λόγω ενδοκοκκικών ή διακοκκικών διεργασιών.

Στις υψηλότερες θερμοκρασίες ($100\text{ }^\circ\text{C}$ και $160\text{ }^\circ\text{C}$), σύμφωνα με Σχήμα 3.73 β και γ, το $\tan\delta$ αυξάνεται σημαντικά σε όλα τα δείγματα, γεγονός που υποδεικνύει και σε αυτήν την περίπτωση, την ενεργοποίηση θερμικών μηχανισμών πόλωσης και της ενίσχυσης της ηλεκτρικής ανομοιογένειας. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν την πολύπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ θερμοκρασίας, συχνότητας και χημικής σύστασης, επηρεάζοντας κρίσιμα τις απώλειες και τη λειτουργική συμπεριφορά των υλικών.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι υποβρύχιες ακουστικές επικοινωνίες είναι μία πολύ σημαντική τεχνολογία στην έρευνα βαθέων υδάτων. Τα υδρόφωνα εμφανίστηκαν για πρώτη φορά στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και από τότε μέχρι και σήμερα χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως είναι οι σεισμικές έρευνες (χαρτογράφηση των σεισμικών ρηγμάτων), οι έρευνες πετρελαϊκών κοιτασμάτων και θυλάκων φυσικού αερίου, ή η ακρόαση και η καταγραφή υποβρύχιων ήχων, συμβάλλοντας στην καλύτερη κατανόησή μας για την υποβρύχια ζωή. Συνεπώς, η ανάπτυξη και η μελέτη υψηλής ευαισθησίας αισθητηρίων και διατάξεων με απώτερο σκοπό τη χρήση τους σε ακουστικές μετρήσεις και υδρόφωνα αποτέλεσαν κυρίαρχο στόχο της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής.

Η παρασκευή υδροφώνων χρησιμοποιώντας ως αισθητήρια όργανα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία αποτελούμενα από PZT διαφορετικών τεχνικών χαρακτηριστικών και μεγέθους υπήρξε το πρώτο στάδιο της παρούσης έρευνας. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές XRD και SEM-EDAX, για τον προσδιορισμό της κρυσταλλογραφίας, της μικροδομής και της στοιχειακής τους ανάλυσης. Δεδομένου ότι οι ακουστικοί αισθητήρες προορίζονται για υποβρύχια χρήση, αναγκαία ήταν η επίτευξη της αδιαβροχοποίησής τους, έτσι ώστε να αποφεύγεται το βραχυκύκλωμα και να διασφαλίζεται η ορθή λειτουργίας τους. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για να επιτευχθεί αυτό, ήταν ο σχεδιασμός και η εκτύπωση ενός 3D printed περιβλήματος από PLA για κάθε έναν αισθητήρα εντός του οποίου θα τοποθετείτο. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν ροδέλες εντός του περιβλήματος για την εξασφάλιση της καταβύθισης του ακουστικού αισθητήρα εντός του νερού και τέλος τοποθετήθηκε σιλικόνη για πάκτωση των μεταλλικών ροδελών, πριν επέλθει η τοποθέτηση και η κόλληση της πιεζοηλεκτρικής κάψας στο περίβλημα. Με την εμφάνιση του ακουστικού αισθητήρα σε υγρό καουτσούκ, ολοκληρώθηκε η κατασκευή των υδροφώνων.

Εφ'όσον είχε ολοκληρωθεί επιτυχώς η ανάπτυξη των ακουστικών αισθητήρων, για τον προσδιορισμό του αισθητήριου στοιχείου με την καλύτερη υποβρύχια

ακουστική απόκριση, ένα ζεύγος μορφομετατροπέων (υδροφώνων) τοποθετήθηκε ταυτόχρονα και αντικριστά σε απόσταση μερικών εκατοστών εντός υδάτινης δεξαμενής 24 λίτρων νερού με περιεκτικότητα 3% σε αλάτι, ο ένας σε λειτουργία εκπομπής (πομπός) συνδεδεμένος με τη γεννήτρια σήματος, και ο άλλος, σε λειτουργία λήψης (υδρόφωνο), συνδεδεμένος με ένα κύκλωμα ενίσχυσης που σχεδιάστηκε, αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε για να ενισχύει το λαμβανόμενο σήμα και να μπορεί να απεικονιστεί στον παλμογράφο.

Εκτός από τον ίδιο τον ακουστικό αισθητήρα (το υδρόφωνο), θα πρέπει και τα ηλεκτρονικά περιβλήματα να είναι εξίσου αδιάβροχα, καθώς προορίζονται για χρήση σε υδάτινο περιβάλλον. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιήθηκε ένα περίβλημα IP68, ώστε να μπορεί να εμπεριέχει την αναπτυγμένη PCB πλακέτα. Το περίβλημα αυτό διαθέτει ένα καλώδιο USB που συνεισφέρει στην παροχή ηλεκτρικού ρεύματος και την επικοινωνία. Συνεπώς, η ολοκληρωμένη συσκευή που αναπτύχθηκε είναι συμπαγής και μπορεί να συνδεθεί σε μία πληθώρα εξοπλισμών όπως είναι οι καταγραφείς δεδομένων, οι καταγραφείς ακουστικών σημάτων, ή οι υπολογιστές.

Προκειμένου να δοθεί η δυνατότητα λειτουργίας ως κάρτας ήχου, συνδεδεμένη με είσοδο ήχου στη συσκευή που αναπτύχθηκε, χρησιμοποιήθηκε ένα λογισμικό ήχου, όπου πλέον το ληφθέν σήμα να μπορεί να καταγραφεί και να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία. Επιπροσθέτως, το σήμα δύναται να απεικονιστεί ως ακουστική κυματομορφή, ή φασματογράφημα και κατά συνέπεια, καθίσταται δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά στους ηχογραφημένους ήχους και τις πηγές που τις δημιουργούν.

Λαμβάνοντας υπόψη τα συγκριτικά διαγράμματα της υποβρύχιας ακουστικής απόκρισης όλων των αισθητήριων στοιχείων που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσης έρευνας, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το υδρόφωνο αποτελούμενο από PZT πιεζοηλεκτρικό δίσκο με διάμετρο 50 mm έχει την πιο γραμμική ακουστική απόκριση, περίπου -40 dB, με τις λιγότερες ανωμαλίες στο εύρος από 0.1 Hz έως 100 kHz. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι η απόσταση των μορφομετατροπέων δεν είναι γραμμικά συσχετιζόμενη με το πλάτος της απόκρισης, καθώς οι μετρήσεις δεν έλαβαν

χώρα σε συνθήκες ελεύθερου πεδίου, αλλά υπό πολλαπλές ανακλάσεις, ιδίως μεταξύ 70 kHz και 100 kHz, οι οποίες δημιουργούνται εξαιτίας των τοιχωμάτων της σχετικά μικρής δεξαμενής. Στο εύρος συχνοτήτων μεταξύ 1 kHz και 3.7 kHz παρουσιάστηκαν κάποιες κορυφές, ως αποτέλεσμα των συχνοτήτων συντονισμού των πιεζοηλεκτρικών υλικών, όπως αναγράφεται στο εκάστοτε datasheet.

Για τη διακρίβωση του τελικού υδροφώνου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αντικατάστασης, όπου χρησιμοποιήθηκε ένα διακριβωμένο υδρόφωνο ως υδρόφωνο αναφοράς. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα ακουστικής απόκρισης των δύο υδροφώνων που ελήφθησαν στις ίδιες συνθήκες, παρατηρήθηκε ότι η υποβρύχια απόκριση και ευαισθησία του υδροφώνου που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο είναι καλύτερη σε σχέση με αυτήν του ήδη διακριβωμένου υδροφώνου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ του διακριβωμένου υδροφώνου και του πομπού, τόσο χαμηλότερη είναι η ακουστική του απόκριση, εν αντιθέσει με το υδρόφωνο που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητήριων, όπου η μεταβολή της απόστασης, δεν επηρέασε την ακουστική του απόκριση. Συνεπώς, ολοκληρώθηκε η ολοκληρωμένη κατασκευή υδροφώνου με ακουστική απόκριση από 0.1 Hz έως 100 kHz και πολυκατευθυντική υποβρύχια ακουστική απόκριση.

Δεύτερο βήμα της παρούσης έρευνας αποτέλεσε η χρήση δύο μεθόδων (της sol-gel και της αντίδρασης στερεάς φάσης) για την προσπάθεια αντικατάστασης του μολύβδου (στοιχείο από το οποίο αποτελείται η πλειοψηφία των πιεζοηλεκτρικών αισθητήριων υλικών), με άλλα στοιχεία, πιο φιλικά τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για το περιβάλλον. Γι' αυτό το λόγο, αρχικά έλαβε χώρα η ανάπτυξη αισθητήριων υλικών αποτελούμενο από τιτανικό βάριο (BaTiO_3). Παρ'όλο που το BaTiO_3 παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα όσον αφορά τη δομή του και τις πιεζοηλεκτρικές του ιδιότητες, προκειμένου να ενισχυθεί η ευαισθησία και η απόκριση του τελικού προϊόντος, έγινε προσπάθεια υποκατάστασης του βαρίου από το στρόντιο, αναπτύσσοντας το σύστημα μεταβλητής σύστασης $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.5$, μέσω των δύο διαφορετικών τεχνικών. Μέσω των τεχνικών TG και DTA προσδιορίστηκαν οι ακριβείς θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι απαραίτητες αντιδράσεις για την παρασκευή των τελικών

προϊόντων. Στη συνέχεια, τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω των τεχνικών XRD και SEM.

Βάσει των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων, η τεχνική sol-gel αποδείχθηκε αποδοτικότερη έναντι της αντίδρασης στερεάς φάσης, επιτυγχάνοντας υψηλότερη καθαρότητα, πλήρη ενσωμάτωση του Sr^{2+} στο πλέγμα του BaTiO_3 με απουσία δευτερογενών φάσεων, όπως επιβεβαιώθηκε από τις τεχνικές χαρακτηρισμού. Γι' αυτό το λόγο, η εν λόγω τεχνική χρησιμοποιήθηκε στο τελευταίο στάδιο της παρούσης Διατριβής για τη σύνθεση του συστήματος $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 0.8$.

Σε αυτό το στάδιο, έλαβε χώρα η Θερμοβαρυτική και Θερμιδομετρική ανάλυση (TG-DSC) για τον ακριβή προσδιορισμό των θερμοκρασιών που λαμβάνουν χώρα οι απαραίτητες αντιδράσεις για το σχηματισμό του τελικού κεραμικού συστήματος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων προέκυψε ότι τόσο η χημική σύσταση όσο και η ατμόσφαιρα επηρεάζουν καθοριστικά τη θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων. Η παρουσία οξυγόνου διευκολύνει την αποσύνθεση οργανικών καταλοίπων και ευνοεί τον σχηματισμό σταθερών φάσεων, οδηγώντας σε αυξημένη θερμική δραστηριότητα, γι' αυτό και επελέχθη για την ανάπτυξη των προϊόντων. Η υποκατάσταση Ba^{2+} από το Sr^{2+} οδηγεί σε αυξημένη απώλεια μάζας και διαφοροποίηση των ενθαλπικών μεταβολών, επηρεάζοντας άμεσα τη σταθερότητα και τη θερμική συμπεριφορά. Οι παρατηρήσεις αυτές υποδεικνύουν ότι ο έλεγχος της σύστασης και των συνθηκών σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει σε βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των BST κεραμικών για χρήση σε εφαρμογές αισθητήρων και υδροφώνων. Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών των αναλύσεων, επιλέχθηκαν οι ακριβείς θερμοκρασίες έψησης και πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων.

Μετά το πέρας όλων των σταδίων ανάπτυξης των κεραμικών υλικών μέσω της τεχνικής sol-gel, όλα τα δείγματα υπεβλήθησαν στην τεχνική χαρακτηρισμού XRD, προκειμένου να λάβουμε τα διαγράμματα που απεικονίζουν την κρυσταλλική τους δομή. Παρατηρώντας και συγκρίνοντας τα διαγράμματα που προέκυψαν, είναι προφανές ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν περοβσκιτική κρυσταλλική δομή, με επικρατούντα κρυσταλλικό προσανατολισμό τον (110). Ταυτόχρονα, μετά το πέρας της

έψησης, παρατηρήθηκε ότι η κρυσταλλική δομή των τελικών προϊόντων βελτιώνεται και επιβεβαιώνεται η ενσωμάτωση του στροντίου στον κρύσταλλο, αφού απουσιάζουν οι δευτερογενείς φάσεις, ιδίως στις ενδιάμεσες περιεκτικότητας του τελευταίου.

Όσον αφορά στην ανάλυση SEM-EDAX, τα αποτελέσματά της ανέδειξαν ανομοιομόρφες μικροδομές με την παρουσία συσσωματωμάτων και με το μέσο μέγεθος των κόκκων να ανήκει στην τάξη των νανομέτρων. Επιπλέον, αποδείχθηκε πως η αναλογία των επιμέρους στοιχείων ($\text{Ba}:\text{Ti} \approx 1:1$ και $\text{O} \approx 3x$) είναι κοντά στην ιδανική στοιχειομετρία. Επίσης, η αντικατάσταση του Ba από το Sr φαίνεται να είναι επιτυχής, καθώς η αυξημένη περιεκτικότητα στου στροντίου αντιστοιχεί στη θεωρητική σύνθεση.

Τέλος, η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων μέσω της τεχνικής DRS, έδειξε ότι η περιεκτικότητα σε Sr και η θερμοκρασία επιδρούν καθοριστικά στην απόκριση των υλικών. Οι μεταβολές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' και ϵ'' αντίστοιχα, καθώς επίσης και η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$), αποκάλυψαν την τυχόν μετάβαση από τη σιδηροηλεκτρική στην παραηλεκτρική φάση στα δείγματα, ανάλογα με την περιεκτικότητα του στροντίου, καθώς επίσης και τις χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες στα παραχθέντα υλικά. Αξίζει να σημειωθεί πως το καθαρό BaTiO_3 παρουσίασε εμφανή κορυφή στους 120°C , θερμοκρασία που συμπίπτει με τη θερμοκρασία Curie, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα στροντίου στο σύστημα, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία Curie αρχικά μειώθηκε και ακολούθως εξαφανίστηκε, επιβεβαιώνοντας τη σταθερή παραηλεκτρική τους συμπεριφορά. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ και $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, όπου παρατηρήθηκε απόκλιση από την αναμενόμενη φθίνουσα τάση, καθώς εμφάνισαν κορυφή γύρω στους 100°C και τους 60°C αντίστοιχα. Η μη μονοτονική αυτή συμπεριφορά ενδέχεται να οφείλεται σε μικροδομικές ή δομικές ιδιαιτερότητες της σύνθεσης, όπως αυξημένη ομοιογένεια ή τοπική πίεση πλέγματος, που επηρεάζουν την πολωσιμότητα και τη σταθερότητα της σιδηροηλεκτρικής φάσης. Ειδικά στην περίπτωση του δείγματος $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, η τροποποίηση του τρόπου παρασκευής του, ενδεχομένως να οδηγήσει στη βελτίωση της μικροδομής του και κατ'επέκτασιν των διηλεκτρικών του ιδιοτήτων. Στη συμπεριφορά έναντι συχνότητας,

τα δείγματα εμφάνισαν διασπορά ε' και ενίσχυση των απωλειών σε χαμηλές συχνότητες, φαινόμενα που σχετίζονται με τη χαλάρωση Maxwell–Wagner και την αγωγιμότητα ορίων κόκκων. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας στροντίου διαταράσσει τη συμμετρία του κρυστάλλου, εξαιτίας της μικρότερης ιοντικής του ακτίνας σε σχέση με το βάριο, μειώνοντας την πόλωση του, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του τελικού προϊόντος.

Με βάση τα πειραματικά ευρήματα της παρούσας Διατριβής, τα κεραμικά $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ αναδεικνύονται ως ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά, υποψήφια για εφαρμογές σε υδρόφωνα, προσφέροντας εναλλακτική λύση έναντι των υλικών που βασίζονται σε μόλυβδο. Οι συνθέσεις μεταβλητής σύστασης που μελετήθηκαν παρουσιάζουν υψηλή διηλεκτρική σταθερά, χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες και ικανοποιητική θερμική και δομική σταθερότητα. Ειδικά οι ενδιάμεσες συνθέσεις εμφανίζουν ισορροπημένη συμπεριφορά μεταξύ ευαισθησίας και σταθερότητας, γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για μετατροπείς πίεσης σε υδρόφωνα και ακουστικούς αισθητήρες. Επιπλέον, η δυνατότητα τροποποίησης της θερμοκρασίας Curie και του διηλεκτρικού προφίλ μέσω της περιεκτικότητας σε Sr επιτρέπει τον στοχευμένο σχεδιασμό υλικών ανάλογα με τις λειτουργικές απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής που προορίζονται. Συνεπώς, τα BST κεραμικά αποτελούν μια αξιόλογη βάση για την ανάπτυξη υδροφώνων υψηλής απόδοσης, περιβαλλοντικά φιλικών και βιομηχανικά βιώσιμων.

5 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στο πλαίσιο μελλοντικής έρευνας, θα μπορούσε να λάβει χώρα η ηλεκτρική ανόπτηση (annealing) των BST κεραμικών υλικών, για τη βελτίωση των διηλεκτρικών και πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές θερμοκρασίες και τάσεις του επιβαλλόμενου εξωτερικού πεδίου στα παραχθέντα υλικά, με σκοπό τη βελτιστοποίηση των διηλεκτρικών και πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Η θερμική κατεργασία μετά τη σύντηξη δύναται να βελτιώσει τη μικροδομή, να μειώσει τις ηλεκτρικές απώλειες και να ενισχύσει τη σταθερότητα των υλικών σε εφαρμογές υψηλής απόκρισης. Περαιτέρω, προτείνεται η κατασκευή και μελέτη BST υλικών υπό μορφή λεπτών υμενίων (thin films) με κατάλληλες τεχνικές (όπως spin coating, sputtering ή sol-gel επί υποστρώματος), προκειμένου να ενσωματωθούν σε ακουστικές διατάξεις και υδρόφωνα. Η μορφή λεπτού υμενίου είναι κρίσιμη για μικροηλεκτρονικές και νανοδιατάξεις, καθώς επιτρέπει την ευκολότερη ενσωμάτωση, τη χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος και την καλύτερη μηχανική προσαρμογή.

Τέλος, η αξιολόγηση της απόδοσης των BST υλικών σε ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας, όπως μεταβαλλόμενη πίεση, υγρασία, θερμοκρασία και μηχανικά φορτία, αποτελεί αναγκαίο βήμα προς την πρακτική αξιοποίησή τους. Τέτοιες δοκιμές θα επιτρέψουν την εκτίμηση της λειτουργικής αξιοπιστίας και την προσαρμογή της σύνθεσης ή της επεξεργασίας, με τελικό στόχο την ανάπτυξη περιβαλλοντικά φιλικών, σταθερών και αποδοτικών υδροφώνων βασισμένων σε υλικά χωρίς μόλυβδο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γ. Α. Σάγος, 'Εισαγωγή στην υδροακουστική και στην τεχνολογία sonar'. Παπασωτηρίου, 2019.
- [2] Q. Meng et al., 'Self-Micropatterned Wood Hydrophone for Underwater Detection', *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 16, pp. 2304104, 2024.
- [3] D. Eleftherakis and R. Vicen-Bueno, 'Sensors to increase the security of underwater communication cables: A review of underwater monitoring sensors', *Sensors*, vol. 20, no. 3, pp. 737, 2020.
- [4] J. Wei, Y. Zheng and T. Chen, 'A fully hydrophobic ionogel enables highly efficient wearable underwater sensors and communicators', *Materials Horizons*, vol. 8, no. 10, pp. 2761–2770, 2021.
- [5] J. Ren et.al., 'An anti-swellable hydrogel strain sensor for underwater motion detection', *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 13, pp. 2107404, 2022.
- [6] Y. Gao et al., 'Hydrogel microphones for stealthy underwater listening', *Nature communications*, vol. 7, no. 1, pp. 12316, 2016.
- [7] J. Liu et al., 'Triboelectric hydrophone for underwater detection of low-frequency sounds', *Nano Energy*, vol. 99, pp. 107428, 2022.
- [8] C. Wang, Y. Lan, and W. Cao, 'Tonpilz transducer head mass selection based on excitation signal type', *Applied Acoustics*, vol. 176, pp. 107852, 2021.
- [9] S. Yong-Jie, L. Yu, and D. Yue-Wen, 'Study on elastic-wall fluid cavity resonant frequency of Helmholtz underwater acoustic transducer', *Acta Physica Sinica*, vol. 65, no. 2, 2016.
- [10] T. Zhou, Y. Lan, Q. Zhang, J. Yuan, S. Li, and W. Lu, 'A conformal driving class IV flextensional transducer', *Sensors*, vol. 18, no. 7, pp. 2102, 2018.
- [11] H. Saheban and Z. Kordrostami, 'Hydrophones, fundamental features, design considerations, and various structures: A review', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 329, pp. 112790, 2021, doi: 10.1016/j.sna.2021.112790.
- [12] B. Bai et al., 'Cross-supported planar MEMS vector hydrophone for high impact resistance', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 263, pp. 563–570, 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.06.010.
- [13] G. Zhang, M. Liu, N. Shen, X. Wang, and W. Zhang, 'The development of the differential MEMS vector hydrophone', *Sensors*, vol. 17, no. 6, pp. 1332, 2017.
- [14] N. Okada and S. Takeuchi, 'Effect on high-intensity fields of a tough hydrophone with hydrothermal PZT thick-film vibrator and titanium front layer', *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 64, no. 7, pp. 1120–1126, 2017.

- [15] C. Henke, 'A numerical modeling strategy for passive electro-acoustic transducers', *Ultrasonics*, vol. 102, pp. 106065, 2020, doi: 10.1016/j.ultras.2020.106065.
- [16] M. Kumar, S. Dutta, R. Pal, K. Jain, S. Gupta, and R. Bhan, 'Design and simulation of MEMS vector hydrophone with reduced cross section based meander beams', *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 2016.
- [17] W. Li-kun, D. Hongliang, W. Gang, and Q. Lei, 'A cylindrical hydrophone with built-in amplifier', *2009 International Conference on Mechatronics and Automation*, IEEE, 2009, pp. 4080–4084.
- [18] S. Soni, 'A Review Paper on Hydrophones', *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, vol. 7, no. 23, pp. 1–3, 2017.
- [19] <https://www.alamy.com/stock-photo/fessenden-oscillator.html?sortBy=relevant>, [accessed 3/2/2022].
- [20] W. Kuperman and P. Roux, 'Underwater Acoustics', 2014, pp. 157–212. doi: 10.1007/978-1-4939-0755-7_5.
- [21] L. Bjørnø and M. Buckingham, 'General characteristics of the underwater environment', *Applied underwater acoustics*, Elsevier, 2017, pp. 1–84, 2017.
- [22] M. Lasky, 'Review of undersea acoustics to 1950', *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 61, no. 2, pp. 283–297, 1977.
- [23] B. S. Aronov, 'Nonuniform piezoelectric circular plate flexural transducers with underwater applications', *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 138, no. 3, pp. 1570–1584, 2015, doi: 10.1121/1.4928956.
- [24] J. L. Butler and C. H. Sherman, *Transducers and Arrays for Underwater Sound*, 2nd ed. 2016. Modern Acoustics and Signal Processing. Cham: Springer International Publishing : Imprint: Springer, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-39044-4.
- [25] B. Das and S. Mohanty, 'A Comprehensive Review on Piezoelectric Inks: From Concept to Application', *Sensors and Actuators A: Physical*, pp. 114939, 2023.
- [26] J.-P. Marage and Y. Mori, *Sonars and Underwater Acoustics*, 1., Auflage. New York, NY: John Wiley & Sons, 2013.
- [27] F. Bruno et al., 'Fiber Optic Hydrophones for towed array applications', *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 160, pp. 107269, 2023.
- [28] S. Lorenzo, Y.-P. Wong, and O. Solgaard, 'Optical fiber photonic crystal hydrophone for cellular acoustic sensing', *IEEE Access*, vol. 9, pp. 42305–42313, 2021.
- [29] M. Janneh et al., 'Field demonstration of an optical fiber hydrophone for seismic monitoring at Campi-Flegrei caldera', *Optics & Laser Technology*, vol. 158, pp. 108920, 2023.
- [30] B. Lu et al., 'Distributed optical fiber hydrophone based on Φ -OTDR and its field test', *Optics express*, vol. 29, no. 3, pp. 3147–3162, 2021.

- [31] G. Hong et al., 'Optical fiber acoustic sensor with gold diaphragm based Fabry-Perot interferometer', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 366, pp. 114930, 2024.
- [32] L. Yan et al., 'Research on key technology of underwater acoustic communication based on Sagnac fiber optic hydrophone', *Seventh Symposium on Novel Photoelectronic Detection Technology and Applications*, SPIE, 2021, pp. 2480–2487.
- [33] R. Min, Z. Liu, L. Pereira, C. Yang, Q. Sui, and C. Marques, 'Optical fiber sensing for marine environment and marine structural health monitoring: A review', *Optics & Laser Technology*, vol. 140, pp. 107082, 2021.
- [34] Z. Luo et al., 'Low-frequency fiber optic hydrophone based on weak value amplification', *Optics Express*, vol. 28, no. 18, pp. 25935–25948, 2020.
- [35] M. Jin, H. Ge, D. Li, and C. Ni, 'Three-component homovibrational vector hydrophone based on fiber Bragg grating FP interferometry', *Applied Optics*, vol. 57, no. 30, pp. 9195–9202, 2018.
- [36] J. Wang, H. Luo, Z. Meng, and Y. Hu, 'Experimental research of an all-polarization-maintaining optical fiber vector hydrophone', *Journal of Lightwave Technology*, vol. 30, no. 8, pp. 1178–1184, 2011.
- [37] J. Song, R. Wang, G. Zhang, Z. Shang, L. Zhang, and W. Zhang, 'A monolithic integration bio-inspired three-dimensional MEMS vector hydrophone', *IEEE Access*, vol. 7, pp. 102366–102376, 2019.
- [38] <https://www.newscientist.com/article/2269324-google-uses-underwater-fibre-optic-cable-to-detect-earthquakes/>, [accessed 2/4/2024].
- [39] H. Ghoddus, Z. Kordrostami, and P. Amiri, 'Performance enhancement of MEMS-guided four beam piezoelectric transducers for energy harvesting and acceleration sensing', *International Journal of Modern Physics B*, vol. 33, no. 18, pp. 1950192, 2019.
- [40] Z. Kordrostami and S. Roohizadegan, 'Particle swarm approach to the optimisation of trenched cantilever-based MEMS piezoelectric energy harvesters', *IET Science, Measurement & Technology*, vol. 13, no. 4, pp. 582–588, 2019.
- [41] H. Ghoddus and Z. Kordrostami, 'Harvesting the ultimate electrical power from mems piezoelectric vibration energy harvesters: an optimization approach', *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 21, pp. 8667–8675, 2018.
- [42] Z. Kordrostami and S. Roohizadegan, 'A groove engineered ultralow frequency piezomems energy harvester with ultrahigh output voltage', *International Journal of Modern Physics B*, vol. 32, no. 20, pp. 1850208, 2018.
- [43] R. Wang et al., 'Wide-frequency-bandwidth whisker-inspired MEMS vector hydrophone encapsulated with parylene', *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, no. 7, pp. 07LT02, 2016.

- [44] T. Mahruz, R. Matin, F. B. Wahid, and T. Dev, 'Material and performance analysis of MEMS piezoresistive pressure sensor', *Int J Eng Trends Technol (IJETT)*, vol 31, no. 1, 2016.
- [45] L. Jia, L. Shi, C. Liu, Y. Yao, C. Sun, and G. Wu, 'Design and characterization of an aluminum nitride-based MEMS hydrophone with biologically honeycomb architecture', *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 68, no. 9, pp. 4656–4663, 2021.
- [46] Q. Wang, G. Luo, Y. Kusano, and D. A. Horsley, 'Low thermal budget surface micromachining process for piezoelectric micromachined ultrasonic transducer arrays with in-situ vacuum sealed cavities', *Proceedings of the Hilton Head Workshop*, 2018.
- [47] C. Xue, S. Chen, W. Zhang, B. Zhang, G. Zhang, and H. Qiao, 'Design, fabrication, and preliminary characterization of a novel MEMS bionic vector hydrophone', *Microelectronics Journal*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1021–1026, 2007.
- [48] B. Zhi, Z. Wu, C. Chen, M. Chen, X. Ding, and L. Lou, 'A high sensitivity AlN-based MEMS hydrophone for pipeline leak monitoring', *Micromachines*, vol. 14, no. 3, pp. 654, 2023.
- [49] J. Song et al., 'Capacitive micromachined ultrasonic transducers (CMUTs) for underwater imaging applications', *Sensors*, vol. 15, no. 9, pp. 23205–23217, 2015.
- [50] N. Lu, J. H. Li, M. W. Liu, and C. H. Wang, 'Design of MEMS piezoelectric vector hydrophone', *Key Engineering Materials*, vol. 562, pp. 1143–1148, 2013.
- [51] G. Zhou, Y. Zhao, F. Guo, and W. Xu, 'A smart high accuracy silicon piezoresistive pressure sensor temperature compensation system', *Sensors*, vol. 14, no. 7, pp. 12174–12190, 2014.
- [52] D. Kim and Y. Roh, 'Development of a high-performance cymbal vector hydrophone', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 365, pp. 114928, 2024.
- [53] Onda Corporation, "HNR Needle Hydrophone," Onda Corporation, [Online]. Available: <https://www.ondacorp.com/hnr-needle-hydrophone/>, [accessed: May 15, 2025].
- [54] G. R. Harris et al., 'Hydrophone measurements for biomedical ultrasound applications: A review', *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 70, no. 2, pp. 85–100, 2022.
- [55] <https://www.acoustics.co.uk/product/membrane-0-4mm/>, [accessed 8/6/2024].
- [56] X. Zhang et al., 'Design and experimental validation of a broadband multi-modal coupled capsule-shaped transducer for underwater acoustics', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 373, pp. 115393, 2024.
- [57] C. Lonkar, 'Pb (Ni_{1/3}Sb_{2/3})O₃-PbZrTiO₃ ceramic sensors for underwater transducer application', 2012.

- [58] F. Bejarano, A. Feeney, and M. Lucas, 'A cymbal transducer for power ultrasonics applications', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 210, pp. 182–189, 2014.
- [59] <https://mridge.bandcamp.com/merch/mono-lo-fi-contact-microphone-hydrophone>, [accessed 10/7/2024].
- [60] N. Bai et al., 'Graded intrafillable architecture-based iontronic pressure sensor with ultra-broad-range high sensitivity', *Nature communications*, vol. 11, no. 1, pp. 209, 2020.
- [61] X. Lurton, 'An introduction to underwater acoustics: principles and applications', *Noise Control Engineering Journal*, vol. 59, no. 1, pp. 106, 2011.
- [62] S. Alkoy, R. J. Meyer, W. J. Hughes, J. K. Cochran, and R. E. Newnham, 'Design, performance and modeling of piezoceramic hollow-sphere microprobe hydrophones', *Measurement Science and Technology*, vol. 20, no. 9, pp. 095204, 2009.
- [63] S. Lau, S. Liu, H. Y. Tam, and H. Chan, 'Characterization of a fibre grating laser-based hydrophone for detection of high frequency medical ultrasound: a comparison with PVDF membrane hydrophone', *Ferroelectrics*, vol. 333, no. 1, pp. 115–120, 2006.
- [64] A. Hurrell and P. Beard, 'Piezoelectric and fibre-optic hydrophones', *Ultrasonic transducers*, Elsevier, 2012, pp. 619–676.
- [65] M. Schwardt, C. Pilger, P. Gaebler, P. Hupe, and L. Ceranna, 'Natural and anthropogenic sources of seismic, hydroacoustic, and infrasonic waves: Waveforms and spectral characteristics (and their applicability for sensor calibration)', *Surveys in Geophysics*, vol. 43, no. 5, pp. 1265–1361, 2022.
- [66] Z. E. Chen, Z. Wan, Y. Y. Li, H. H. Liu, and X. C. You, 'Design of Low Frequency Hydrophone Based on PVDF Piezoelectric Materials', *Applied Mechanics and Materials*, vol. 513–517, pp. 3085–3089, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.513-517.3085.
- [67] G. A. Cranch, G. A. Miller, and C. K. Kirkendall, 'Fiber-optic, cantilever-type acoustic motion velocity hydrophone', *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 132, no. 1, pp. 103–114, 2012, doi: 10.1121/1.4725764.
- [68] M. Sung, K. Shin, and W. Moon, 'A micro-machined hydrophone using piezoelectricity on gate of a field-effect transistor', 2015 Transducers - 2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), 2015, pp. 379–382. doi: 10.1109/TRANSDUCERS.2015.7180940.
- [69] J. Xu, X. Zhang, S. N. Fernando, K. T. Chai, and Y. Gu, 'AlN-on-SOI platform-based micro-machined hydrophone', *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 3, 2016, doi: 10.1063/1.4959078.
- [70] X. Liu, G. Zhang, L. Guan, L. Yan, and C. Xue, 'The design of a vector hydrophone's chip-level damping structure', 2011 3rd International

- Conference on Computer Research and Development, IEEE, 2011, pp. 358–360.
- [71] A. Khimunin, 'The maximum possible hydrophone size in the studies of the ultrasonic field structure', *Acoustical Physics*, vol. 54, pp. 279–287, 2008.
 - [72] K. A. Wear, C. Baker, and P. Miloro, 'Directivity and frequency-dependent effective sensitive element size of membrane hydrophones: Theory versus experiment', *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 66, no. 11, pp. 1723–1730, 2019.
 - [73] Α. Λαζανάς, "Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ακουστικών Αισθητήρων και Σημάτων για Υποθαλάσσιες Εφαρμογές", Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., ΑΘΗΝΑ, 2022.
 - [74] X. Xu, Z. Zheng, and L. Bai, 'Theoretical modeling and optimization design of high frequency piezoelectric polymer film hydrophone array', *Proceedings of the 2014 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications*, IEEE, 2014, pp. 235–238.
 - [75] J. F. Tressler, 'Piezoelectric transducer designs for sonar applications', *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Springer, 2008, pp. 217–239.
 - [76] D. Ebenezer, D. Thomas, P. Abraham, and S. S. Pillai, 'Design and development of a broadband hydrophone', *2011 International Symposium on Ocean Electronics*, IEEE, 2011, pp. 121–128.
 - [77] S.O. Kasap, 'Principles of Electronic Materials and Devices', 4th ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2018.
 - [78] S. S. Dani, A. Tripathy, N. R. Alluri, S. Balasubramaniam, and A. Ramadoss, 'A critical review: the impact of electrical poling on the longitudinal piezoelectric strain coefficient', *Materials Advances*, vol. 3, no. 24, pp. 8886–8921, 2022.
 - [79] N. Shehata, A. H. Hassanin, E. Elnabawy, R. Nair, S. A. Bhat, and I. Kandas, 'Acoustic energy harvesting and sensing via electrospun PVDF nanofiber membrane', *Sensors*, vol. 20, no. 11, pp. 3111, 2020.
 - [80] P. A. Wlodkowski, K. Deng, και M. Kahn, 'The development of high-sensitivity, low-noise accelerometers utilizing single crystal piezoelectric materials', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 90, no. 1–2, pp. 125–131, 2001.
 - [81] S. Bai, Q. Xu, L. Gu, F. Ma, Y. Qin, and Z. L. Wang, 'Single crystalline lead zirconate titanate (PZT) nano/micro-wire based self-powered UV sensor', *Nano Energy*, vol. 1, no. 6, pp. 789–795, 2012.
 - [82] X. Zhu, *Piezoelectric ceramic materials: Processing, properties, characterization, and applications*. Nova Science Publishers Hauppauge, NY, 2010.

- [83] M. Penza et al., 'Carbon nanotube acoustic and optical sensors for volatile organic compound detection', *Nanotechnology*, vol. 16, no. 11, pp. 2536, 2005.
- [84] В. Баркалин, 'Acoustic properties of carbon nanotube arrays as chemical sensor elements', *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 20, pp. 28–36, 2009.
- [85] M. Penza et al., 'Alcohol detection using carbon nanotubes acoustic and optical sensors', *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 12, pp. 2379–2381, 2004.
- [86] M. Acosta et al., 'BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives', *Applied Physics Reviews*, vol. 4, no. 4, 2017.
- [87] V. Kurusingal, C. Dean, and G. Gatsios, 'Lead-free ceramic transducers for sonar applications', 2018 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), IEEE, 2018, pp. 1–4.
- [88] A. Ara and J. A. Usmani, 'Lead toxicity: a review', *Interdisciplinary toxicology*, vol. 8, no. 2, pp. 55–64, 2015.
- [89] J. Gao, D. Xue, W. Liu, C. Zhou, and X. Ren, 'Recent progress on BaTiO₃-based piezoelectric ceramics for actuator applications', *Actuators*, MDPI, 2017, pp. 24.
- [90] W. Liu and X. Ren, 'Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics', *Physical review letters*, vol. 103, no. 25, pp. 257602, 2009.
- [91] E. Taghaddos, M. Hejazi, and A. Safari, 'Lead-free piezoelectric materials and ultrasonic transducers for medical imaging', *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 5, no. 02, pp. 1530002, 2015
- [92] [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-perovskite-structure-of-BaTiO₃a-Cubic-lattice-above_fig3_355362440](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-perovskite-structure-of-BaTiO3a-Cubic-lattice-above_fig3_355362440), [accessed 15/11/2023].
- [93] T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, 'Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics', *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 9S, pp. 7607, 2008.
- [94] Y. Tan et al., 'Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics', *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 9953, 2015.
- [95] J. Koruza, P. Groszewicz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, T. Rojac, and B. Malič, 'Grain-size-induced ferroelectricity in NaNbO₃', *Acta Materialia*, vol. 126, pp. 77–85, 2017.
- [96] P. Zheng, J. Zhang, Y. Tan, and C. Wang, 'Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO₃ ceramics', *Acta Materialia*, vol. 60, no. 13–14, pp. 5022–5030, 2012.
- [97] M. H. Badr, L. M. S. El-Deen, A. H. Khafagy, and D. U. Nassar, 'Structural and mechanical properties characterization of barium strontium titanate (BST) ceramics', *Journal of Electroceramics*, vol. 27, no. 3, pp. 189–196, 2011, doi: 10.1007/s10832-011-9664-5.

- [98] Y. Xin et al., 'The use of polyvinylidene fluoride (PVDF) films as sensors for vibration measurement: A brief review', *Ferroelectrics*, vol. 502, no. 1, pp. 28–42, 2016.
- [99] J. Xu, M. J. Dapino, D. Gallego-Perez, and D. Hansford, 'Microphone based on polyvinylidene fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 153, no. 1, pp. 24–32, 2009.
- [100] L. M. Headings, K. Kotian, and M. J. Dapino, 'Speed of sound measurement in solids using polyvinylidene fluoride (PVDF) sensors', *Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*, American Society of Mechanical Engineers, 2013, pp. V001T04A012.
- [101] G. Ballou, *Electroacoustic devices: microphones and loudspeakers*. Taylor & Francis, 2009.
- [102] Yamaha Corporation, "Microphones", Yamaha pro Audio, [Online]. Available: <https://au.yamaha.com/en/products/contents/proaudio/mysicianspa/equipments/microphone.html>, [accessed: 3/11/2023]
- [103] C. Walber, C. Salzano, M. Nowak, and N. Larratta, 'Acoustic methods of microphone calibration', *Proceedings of 22nd international congress on sound and vibration 2015 (ICSV 22)*, 2015.
- [104] G. Hayman, G. Wells, P. Boys, and C. Chambers, 'Free-field calibration of hydrophones at frequencies from 250 Hz to 1 kHz.', 2007.
- [105] International Electrotechnical Commission, 'Underwater acoustics– hydrophones– calibration in the frequency range 0, 01 Hz to 1 MHz', IEC 60565, 2006.
- [106] S. Cui and D. Khoo, 'Underwater calibration of hydrophones at very low frequencies from 30 Hz to 2 kHz', *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2018, pp. 072015.
- [107] R. J. Bobber, *Underwater electroacoustic measurements*. Naval research laboratory, 1970.
- [108] W. W. Au and M. C. Hastings, *Principles of marine bioacoustics*, vol. 510. Springer, 2008.
- [109] E. L. Carstensen, 'Self-Reciprocity Calibration of Electroacoustic Transducers', *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 19, no. 4, pp. 702–702, 1947.
- [110] S. Zhang, C. M. Kube, Y. Song, and X. Li, 'A self-reciprocity calibration method for broadband focused transducers', *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 140, no. 3, pp. EL236–EL241, 2016.
- [111] L. Bjørnø, 'Sonar systems', *Applied underwater acoustics*, Elsevier, 2017, pp. 587–742.
- [112] W. J. Trott and E. N. Lide, 'Two-Projector Null Method for Calibration of Hydrophones at Low Audio and Infrasonic Frequencies', *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 27, no. 5, pp. 951–955, 1955.
- [113] A. Malarkodi, G. Latha, P. Sridhar, and N. V. Bøgholm, 'Design considerations and establishment of a low frequency hydrophone calibration setup using the principle of vibrating water column', *International Journal of Acoustics and Vibration*, vol. 23, no. 1, pp. 44–48, 2018.

- [114] S. Umchid et al., 'Development of calibration techniques for ultrasonic hydrophone probes in the frequency range from 1 to 100 MHz', *Ultrasonics*, vol. 49, no. 3, pp. 306–311, 2009.
- [115] R. C. Heyser, 'Acoustical measurements by time delay spectrometry', *Journal of the Audio Engineering Society*, vol. 15, no. 4, pp. 370–382, 1967.
- [116] O. B. Wilson, *An introduction to the theory and design of sonar transducers*. Naval Sea Systems Command, 1985.
- [117] X. Zhang, X. Lin, R. Guo, F. Yu, C. Yang, and S. Huang, 'Influence and mechanism of radial prestress on the electro-acoustic performance of spherical transducers', *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 360, no. 114538, 2023
- [118] https://www.bhphotovideo.com/c/product/759598-REG/Ambient_Recording_TC4042_TC4042_Low_Noise_Spherical_Hydrophone.html, [accessed 8/12/2024].
- [119] S. Zhu, Y. Yang, Y. Wang, Q. Yang, and X. Yan, 'Performance of a cylindrical hydrophone array for practical use', *2017 IEEE International Conference on Signal Processing, Communications and Computing (ICSPCC)*, IEEE, 2017, pp. 1–5.
- [120] J. A. Brown, K. Dunphy, J. R. Leadbetter, R. Adamson, and O. Beslin, 'Fabrication and performance of a single-crystal lead magnesium niobate-lead titanate cylindrical hydrophone', *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 134, no. 2, pp. 1031–1038, 2013.
- [121] V. Wilkens, S. Sonntag, and M. Weber, 'Secondary complex-valued hydrophone calibration up to 100 MHz using broadband pulse excitation and a reference membrane hydrophone', *2019 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*, IEEE, 2019, pp. 1846–1849.
- [122] S. Pyo, M. S. Afzal, Y. Lim, S. Lee, and Y. Roh, 'Design of a wideband tonpizl transducer comprising non-uniform piezoceramic stacks with equivalent circuits', *Sensors*, vol. 21, no. 8, pp. 2680, 2021.
- [123] <http://www.activesignaltech.com/Terfenol1.html>, [accessed 11/5/2024].
- [124] L. M. Rodriguez-Martinez and N. Omar, *Emerging nanotechnologies in rechargeable energy storage systems*. William Andrew, 2017.
- [125] S.-J. Cho, M.-J. Uddin, and P. Alaboina, 'Review of nanotechnology for cathode materials in batteries', *Emerging nanotechnologies in rechargeable energy storage systems*, Elsevier, 2017, pp. 83–129.
- [126] https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=sintering_of_ceramics [accessed 3/6/2024].
- [127] Q. Zhao et al., 'Comparison of Fe₂TiO₅/C photocatalysts synthesized via a nonhydrolytic sol–gel method and solid-state reaction method', *RSC advances*, vol. 10, no. 71, pp. 43762–43772, 2020.
- [128] W. L. Suchanek, M. M. Lencka, and R. E. Riman, 'Chapter 18-Hydrothermal synthesis of ceramic materials', *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures*, pp. 717–744, 2004.
- [129] T. T. Huynh, A. Van Nguyen, H. Q. Pham, N. H. Vinh, L. G. Bach, and V. T. Thanh Ho, 'One-Step Hydrothermal Synthesis of a New Nanostructure Ti_{0.7}Ir_{0.3}O₂ for

- Enhanced Electrical Conductivity: The Effect of pH on the Formation of Nanostructure', *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 18, no. 10, pp. 6928–6933, 2018.
- [130] K.-T. Lee et al., 'Microstructural and optical properties of the ZnS ceramics sintered by vacuum hot-pressing using hydrothermally synthesized ZnS powders', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 12, pp. 4237–4244, 2018.
 - [131] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, 'The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method', *Journal of materials science*, vol. 41, pp. 763–777, 2006.
 - [132] M. N. Rahaman, *Ceramic processing*. CRC press, 2017.
 - [133] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*. CRC press, 2017.
 - [134] J. Briggs, 'Hot Pressing: An Overview', *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, pp. 219–222, 1991.
 - [135] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp, 'The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis', *Materials Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
 - [136] T. A. Saleh, 'Development and synthesis of nanoparticles and nanoadsorbents', *Interface Science and Technology*, vol. 34, Elsevier, 2022, pp. 127–165.
 - [137] S. Tripathi, R. Kaur, H. Kaur, M. Rani, J. Kaur, and H. Kaur, 'Fabrication and electrical characterization of memristor with TiO₂ as an active layer', *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 2015.
 - [138] A. S. Sigov, K. A. Vorotilov, and O. M. Zhigalina, 'Effect of Lead Content on Microstructure of Sol-Gel PZT Structures', *Ferroelectrics*, vol. 433, no. 1, pp. 146–157, 2012, doi: 10.1080/00150193.2012.696434.
 - [139] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and J. Hao, 'Structure and electrical properties of BaTiO₃ prepared by sol–gel process', *Journal of alloys and compounds*, vol. 482, no. 1–2, pp. 137–140, 2009.
 - [140] M. M. Ndamitso, A. S. Abdulkareem, and J. O. Tijani, 'Application of TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized on clay in wastewater treatment: a review', 2020.

6 EXTENDED ABSTRACT

6.1 Development of a high sensitivity hydrophone at a spectrum range from 0.1 Hz to 100 kHz

6.1.1 Introduction

The study of underwater electroacoustic transducers, which have numerous applications such as sounding, bottom mapping, fish finding, investigation of ship and aircraft wrecks, oil exploration, and various research projects, involves a range of disciplines including mechanics, electronics, optics, magnetism, semiconductors, and acoustics. These transducers convert acoustic pressure to electronic or optical signals and vice versa, taking the form of underwater projectors and hydrophones in place of speakers and microphones in air. Thus, they can be used for recording or listening underwater sounds for civil and military purposes. Acoustic waves are simply sound waves in any medium, and specifically in water they are transmitted as waves caused by the movement of water molecules. The main parameters of an acoustic wave are its pressure and frequency. Hydrophones, or hydrophone arrays, detect the pressure variations of acoustic waves within a certain frequency range, and convert this information into electric or optical signals. By analyzing these signals, the presence and other characteristics of a target can be determined.

The specific characteristics of each underwater transducer can only be accurately determined through practical testing, a process known as calibration. There are several techniques that can be used to calibrate hydrophones, including reciprocity, substitution methods, planar scanning, time delay spectrometry (TDS), vibrating column method and optical interferometry. Each method has its own characteristics, such as precision, whether it is a direct or indirect determination, speed, frequency range, and whether it requires a free-field environment or a laboratory tank.

There are several factors to consider when designing hydrophones, influence their acoustic response, including small size, use of an appropriate sensing element, high sensitivity, high free-field voltage sensitivity (FFVS), good noise resolution, high

signal-to-noise ratio (SNR), large dynamic range, wide bandwidth, good linearity, and high spatial resolution. At this point, it must be mentioned that the size of a hydrophone's active element is significant because it can impact the device's influence on the original acoustic field due to their presence, and a smaller active element can minimize this effect.

Additionally, physical factors such as spatial averaging, cable effect, hydrostatic pressure, and matching the acoustic impedance of the hydrophone to the liquid medium can also impact the device's performance. It is also important to consider the simplicity of the fabrication method and the use of off-the-shelf components and hand tools to reduce costs and ease of fabrication. Modeling and optimization methods can be useful for predicting the performance of the hydrophone before beginning the fabrication process, particularly for micro-acoustic transducers. Efficient fabrication methods, rather than those that are expensive and difficult, should be employed. The packaging or encapsulation of the hydrophone can also affect its sensitivity.

The sensitivity of a hydrophone is a measure of its ability to convert acoustic pressure into an output voltage for normal, quasi-planar acoustic pressure waves at different frequencies. High sensitivity is especially important for hydrophones because they are often used to detect weak, non-contact underwater acoustic signals. The sensitivity of a hydrophone is determined by the angle between the hydrophone's acoustic axis and the direction that the incoming sound wave is coming from. This is described by a measure called the directivity or beam pattern of the hydrophone. The directivity of a hydrophone shows the output or voltage produced by the hydrophone in response to a quasi-planar (nearly flat) acoustic pressure as a function of the angle relative to the hydrophone's axis. The beam pattern of a hydrophone includes the main beam, which is located along the hydrophone's acoustic axis and has the highest acoustic pressure, as well as the beam width, which is the angular width of the main beam in degrees. The beam width is determined by the points on the main beam that are 3 dB less than the maximum points. To increase the sensitivity of a hydrophone, it is necessary to consider all variables, including frequency and angle, as functions of the direction of the incoming sound wave. The directivity of a hydrophone is determined

by the output voltage it produces, according to the equation: $D(v, \theta) = \frac{|V(\alpha, \theta)|}{|V(\alpha_0, \theta_0)|}$, where $|V(\alpha, \theta)|$ refers to the amplitude of the output voltage of the hydrophone when an incoming acoustic wave arrives at an angle of (α, θ) . " $|V(\alpha_0, \theta_0)|$ " refers to the maximum amplitude of the output voltage of the hydrophone when the incoming acoustic wave is at the angle of (α_0, θ_0) .

The size of the hydrophone's sensitive element, which affects its measurement capabilities, varies based on the frequency of the pressure waves being measured. This frequency-dependent element size can be determined through directivity measurements. It is important to consider the frequency-dependent element size when using hydrophones, especially when measuring nonlinear pressure waves, as the beam width of these waves' harmonics narrows at higher frequencies, making them more prone to being affected by spatial averaging.

Most commonly used hydrophones rely on the piezoelectric effect to function. Today, most piezoelectric hydrophones are made from piezoceramic or piezopolymer materials, although single crystal and piezocomposite devices are also available but are less common in hydrophones. Piezoelectric ceramics are widely used for hydrophones because they are easy to manufacture, produce a wide linear output, and can be made in various shapes and sizes, such as cylinder, sphere, disc, etc. Piezoelectric ceramics are often used to measure high-intensity acoustic fields due to their hardness and sensitivity. They also have high acoustic impedances, but the use of porosity in the passive phase can reduce density and solve this problem.

Among piezoceramic materials, lead zirconate titanate (PZT) compounds are frequently used in underwater acoustic transducers, as they enhance the acoustic sensitivity and consequently the acoustic response of hydrophones. Over time, the development of suitable piezo materials for underwater applications is still an active area of research.

In the marine industry, acoustic transducers are commonly used for underwater monitoring. Yet, the cost for developing sensitive acoustic systems and analyzing the

receiving signals is really high. For this reason, there is a need for a low cost, energy efficient underwater acoustic sensor which would bundle not only the sensing element, but also a processing unit (preamplifier, ADC) as well as a specialized audio software application in order to analyze the received signals, and get more information about the sound source, its localization and its frequency.

In most works reported in the literature, though, the development of such a system stops at the construction of the sensing element, using commercial electronic devices for processing of the signal purposes and routing it to some data analysis platform. The primary goal of this study was to present the design and development of an entire acoustic system that involves all of the aforementioned components (sensing element, packaging electronics, hardware and software signal processing pipeline) using low-cost materials. This system is easy to manufacture and it presents high sensitivity at a wide spectrum which ranges from 0.1Hz to 100 kHz. Our system facilitates both real time as well as offline signal processing.

6.1.2 Materials and methods

In this study, underwater response of acoustic transceivers, known as hydrophones, made of conventional off-the-shelf PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)) discs with four different sizes and specifications, selected due to the fact that they were the only ones available in the desirable dimensions, were studied. Firstly, the discs underwent X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), in order to examine their morphology, consistency (i.e. the exact ratio of the elements that take part in the PZT chemical compound), structure and crystallography. Energy dispersive X-ray (EDX) local analysis was also used for the evaluation of their composition. Secondly, underwater transducers were produced as follows: for each disc two cables were soldered to the metal and piezoelectrical part respectively before an enclosure of 3D printed case was built and finally the entire system was covered with liquid rubber sealant to secure its waterproofness. The initial measurements took place in an experimental setup which was developed in our laboratory. The purpose of these experiments was to find out which sensing element had the best underwater acoustic

response. During all the experiments, two transducers were submerged into a tank filled with water consisting of 3 % salt, each one facing directly the other at a distance of a few centimeters. In order to decrease as much as possible, the reflections caused by the tank, a porous insulator was placed around the inside of the walls of the tank (Fig. 1). One of the devices was used as a transmitter and the other one as a receiver. The voltage at the input of the transmitter was kept at either 10 V_{pp} or 20 V_{pp} and then the response at the output of the receiver was examined through the oscilloscope, for frequencies from 0.1 Hz to 100 kHz, as given by a frequency generator. To amplify the hydrophones' signal, its output was connected to an amplifier providing a gain of 20 dB. Taking the results of these measurements into account, the piezoelectric disc of 50 mm was found to have the best underwater response, as we explain below. So, the next step was to compare its response with that of a commercial one, via the substitution method. More specifically, the developed hydrophone was replaced by a commercial one, while keeping the experimental conditions and the entire setup the same. Tables 1–4 summarize the technical specifications of the piezoelectric discs used for the purpose of this study.

Table 1. Technical specifications of PZT piezoelectric disc of 31 mm diameter.

Property	Value
Diameter	31 mm
Frequency	3.7 kHz
Height	0.25 mm
Packaging	Bulk
Type	Piezoelectric
Voltage Rating	30 V
Impedance	300 Ω
Maximum Operating Temperature	+60 °C
Minimum Operating Temperature	-20 °C
Shape	Round

Table 2. Technical specifications of PZT piezoelectric disc of 35 mm diameter.

Property	Value
Diameter	35 mm
Frequency	2.9 kHz
Height	0.58 mm

Packaging	Bulk
Type	Piezoelectric
Voltage Rating	30 V
Impedance	350 Ω
Maximum Operating Temperature	+60 °C
Minimum Operating Temperature	-20 °C
Shape	Round

Table 3 Technical specifications of PZT piezoelectric disc of 41 mm diameter.

Property	Value
Diameter	41 mm
Frequency	1 kHz
Height	0.25 mm
Packaging	Bulk
Type	Piezoelectric
Voltage Rating	30 V
Impedance	300 Ω
Maximum Operating Temperature	+60 °C
Minimum Operating Temperature	-20 °C
Shape	Round

Table 4 Technical specifications of PZT piezoelectric disc of 50 mm diameter.

Property	Value
Diameter	50 mm
Frequency	1 kHz
Height	0.38 mm
Packaging	Bulk
Type	Piezoelectric
Voltage Rating	30 V
Impedance	1400 Ω
Maximum Operating Temperature	+60 °C
Minimum Operating Temperature	-20 °C
Shape	Round

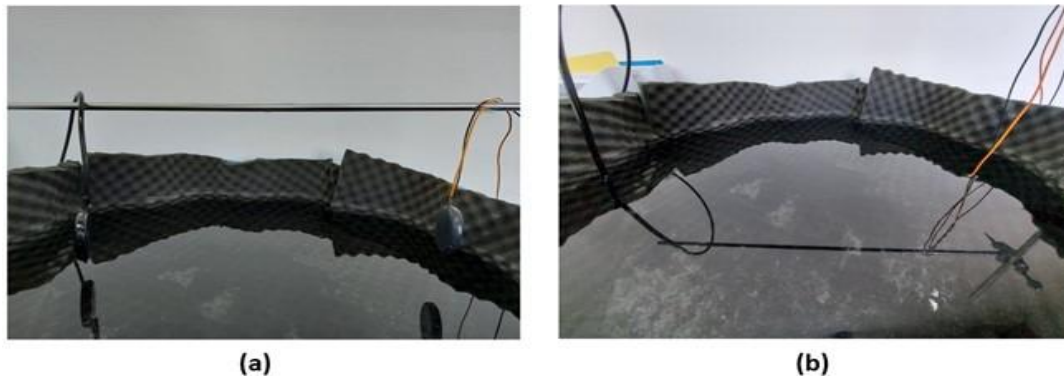


Figure 1: (a) The experimental setup consisting of a tank filled with salt water and two transducers; (b) The submerged transducers during the measurements.

6.1.3 Development of the PZT hydrophone

Experimental hydrophones were produced as follows: for each disc, two cables were soldered to the metal (Fig. 2a) and piezoelectrical part respectively before an enclosure of 3D printed case was built. Finally, the entire system was covered with liquid rubber sealant to secure its waterproofness (Fig. 2b).

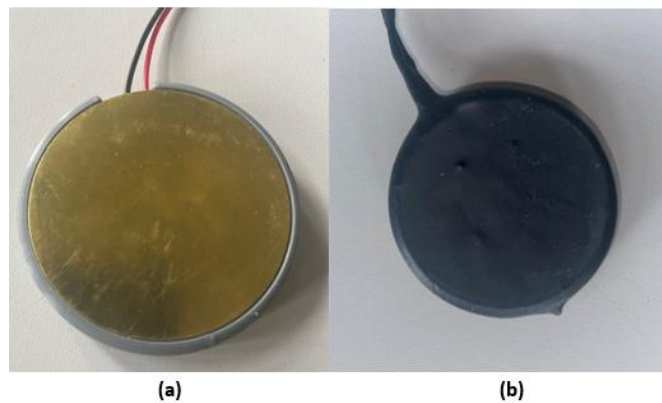


Figure 2: PZT Hydrophone. (a) On its 3D-printed case before being covered with liquid rubber sealant; (b) Completed hydrophone, covered with liquid rubber sealant.

As mentioned above, hydrophones convert underwater sound signals into electrical signals, providing important information about the environment under the sea and its changes. In order to develop an independently operating acoustic signal processing system as accurate as possible and improve the sound performance, an electronic signal processing circuit was created. This circuit passes the electrical output

signal of the sensor through all the appropriate stages, which are needed to enhance the Signal to Noise Ratio (SNR) of the acoustic input signal. These processing stages include preamplification, filtering, DC biasing, Analog-to-Digital Conversion (ADC) and the appropriate connections with a microcontroller, as illustrated in Figure 3.

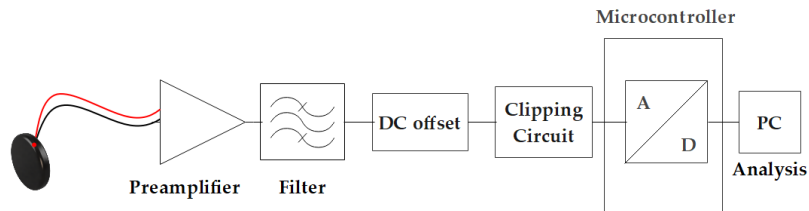


Figure 3: Stages of the hydrophone's electronic circuit.

At the first stage of processing, the electrical analog signals, which are produced from the piezoelectric sensor, are subjected to amplification and filtering. These analog signal conditioning functions are necessary, after the output of the sensor and prior to the digitalization of the signal, in order to achieve better SNR [22]. This is implemented with a preamplification circuit, which increases the magnitude of the signal and at the same time reduces its noise. The developed piezo type hydrophone sensor, has a relatively high output impedance and requires a preamplification circuit with an also high input impedance. Low voltage and current noise are also critical characteristics of the preamplifier op-amp, which is selected for this purpose. At this stage of the first amplification, a gain factor of 3 was selected as a tradeoff between high SNR and clipping of the signal. Given that there are many sound sources in the underwater environment, apart from the main of interest, the preamplification circuit is necessary to sufficiently limit the various noises and to amplify the main frequency source. The output of the preamplification process is driven to a low-pass filter with a cutoff frequency of 100 kHz, filtering out the noise and improving the SNR.

The following stage of the analog signal processing includes an electronic circuit that adds a DC offset to the analog preamplified signal, so that it can be further processed and be in the appropriate form for the ADC conversion. More specifically, as it will be described below, the digitalization is held by a microcontroller that can process

voltages in the range of 0 - 3.3 V. However, the signal from the previous stages contains both a positive and a negative part. Thus, the negative part can be shifted to the positive part, by adding a DC offset of 1.65 V (i.e. $3.3 \text{ V} / 2$) to the signal. This can be implemented by a voltage divider, using the supply voltage of the circuit (USB) and the appropriate resistors, to create the required voltage value. Figure 4 validates the expected performance of the above-mentioned analog electronics designed for the circuit, presenting the output signal after preamplification, filtering and DC biasing (blue waveform) of a sinusoidal input signal of 200 mVpp (green waveform). As a result, the input signal, having both positive and negative parts has been shifted by 1.65 V to a positive signal that has been amplified by a factor of 3.

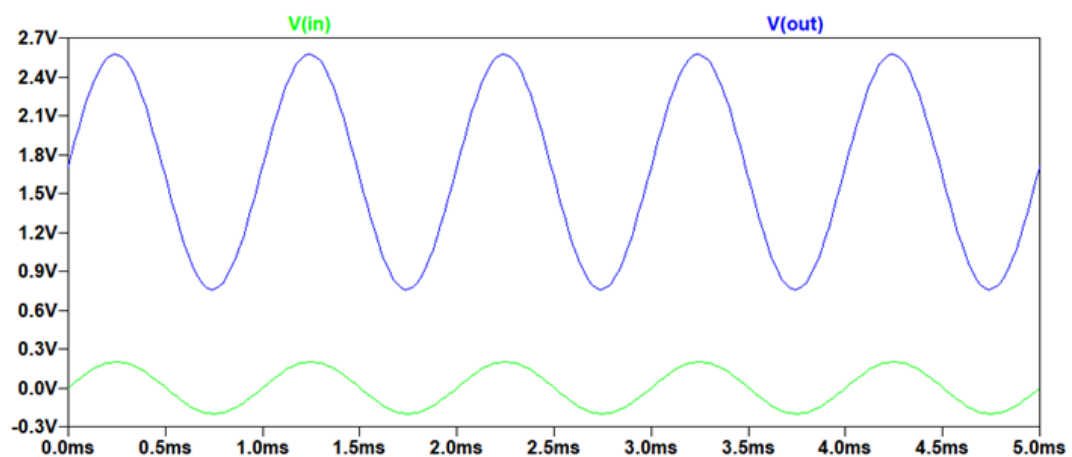


Figure 4: Electrical input signal (green waveform) and signal after preamplification, filtering and biasing.

Another very significant process to which the signal is subjected before its digitalization, is the limitation of its amplitude, in order to prevent voltage spikes that may be generated due to high sound levels or collisions of the hydrophone on the sea bottom. Since such sudden changes in the value of the input signal could destroy the microcontroller and electronics in general, a so-called clipping protection stage has been installed prior to the ADC stage. This protection is based on a 3.3 V Zener diode, allowing to pass only signals having an amplitude lower than 3.3 V. Additionally, a clipping indicator circuit has been placed at this point, using an LED, which lights up when clipping occurs.

Given that the final transmitted data must be accessible by a personal computer or a smartphone, the digitalization of the signal is needed. For this purpose, a fast and low power consumption microcontroller was desired. Microcontrollers seem to be the best choice, due to their low cost comparing to their capabilities, and also their connectivity, offering a USB port through which they can be easily connected to a personal computer. For this work, Teensy 4.0 development board was found appropriate, offering the ARM Cortex-M7 processor at 600 MHz, USB port and plenty of analog and digital pins. The amplified and biased signal from the previous stages is led to the microcontroller, which is responsible for its digital conversion. This specific microcontroller includes an integrated ADC of 12-bit resolution and takes samples of the analog signal at a sample rate of 44.1 kHz, using the appropriate audio libraries.

One of the goals of this work is the development of a complete sensor device, which can be portable and can operate on the field. So, during the design of the electronics, special attention was given at the device's power supply. As it has been already mentioned, the selected development board includes a USB port that can be used for both power and data transmission between the sensor and an external device e.g., a personal computer. This voltage supply can also cover all the voltage and current requirements of all the other electronic elements of developed device, meaning that the whole device can operate just by connecting it to a computer via a USB port.

6.1.4 Complete hydrophone device

All the electronics needed for the processing of the hydrophone's output, as well as its power supply, were placed on a 50 mm × 90 mm PCB. Furthermore, given that the main purpose of a hydrophone is to operate on the field, the electronics enclosure should be at least weatherproof. For this purpose, an IP68 enclosure was used in order to house the developed PCB board (Figure 5). Moreover, the enclosure offers a USB cable for its communication and power supply. As a result, the overall device is compact and can be connected to a variety of equipment, such as data loggers, recording devices, or computers, using a just a USB cable. It must be noted that, at this stage of the device's development, it was not our intention to develop a waterproof electronics enclosure.

Instead, the electronics can be kept near the data acquisition device (e.g., a laptop), while the hydrophone will be submerged in nearby waters, at an indicative distance of 18 cm.



Figure 5: The final device, consisting of the waterproof sensor and the electronics enclosure.

6.1.5 Digital Signal Processing

The developed device can function as an audio card with a connected audio input (i.e., the hydrophone). By using a typical audio software, the acquired signal can be recorded and further processed. Furthermore, the signal can be visualized as an audio waveform or a spectrogram. As a result, useful conclusions can be drawn about the recorded sounds and the audio sources that generate them. An example of the visualization of a recorded audio signal is shown in Figure 6. Figure 6a represents the waveform of the signal, while Figure 6b shows its spectrogram. The total route of the sound signal, which is detected through the hydrophone, and is processed in different stages, is illustrated in Figure 7.

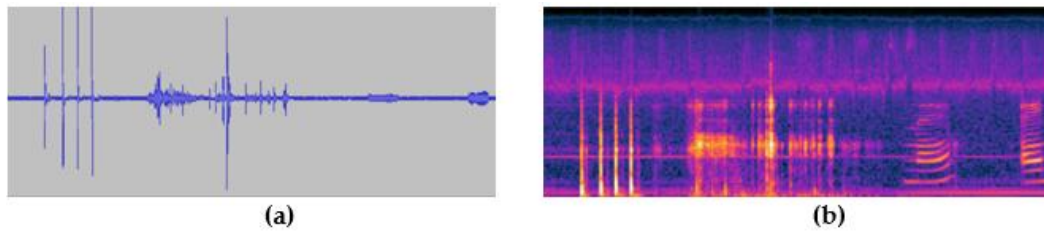


Figure 6: Recorded final data from the hydrophone device (a) Waveform; (b) Spectrogram.

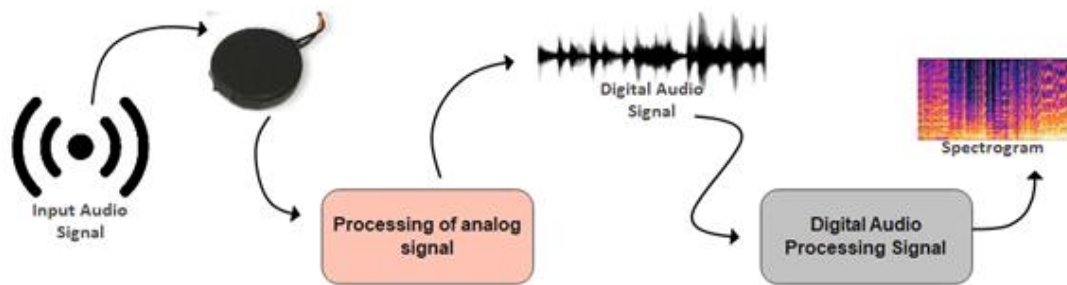


Figure 7: Stages of acoustic signal processing.

6.1.6 Experimental results and discussion

Figure 8 illustrates a representative XRD diagram obtained from PZT piezoelectric discs. It is obvious that the sample exhibits a perovskite crystal structure, which is suitable for the piezoelectric effect. Figure 9 gathers the micrographs obtained by SEM in which it's proven that piezoelectric sensing elements have a homogeneous and smooth surface. The presence of lead (Pb) decreases the cracks between the particles, enhancing the nucleation of perovskite structure and resulting in a homogeneous and smooth surface of the final material. Thus, the presence of lead in PZT materials improves the piezoelectric properties of the material and makes them more mechanically robust and durable. These facts result in increased acoustic response and sensitivity of the underwater transducers. Table 5 summarizes EDAX analysis of the PZT piezoelectric disc.

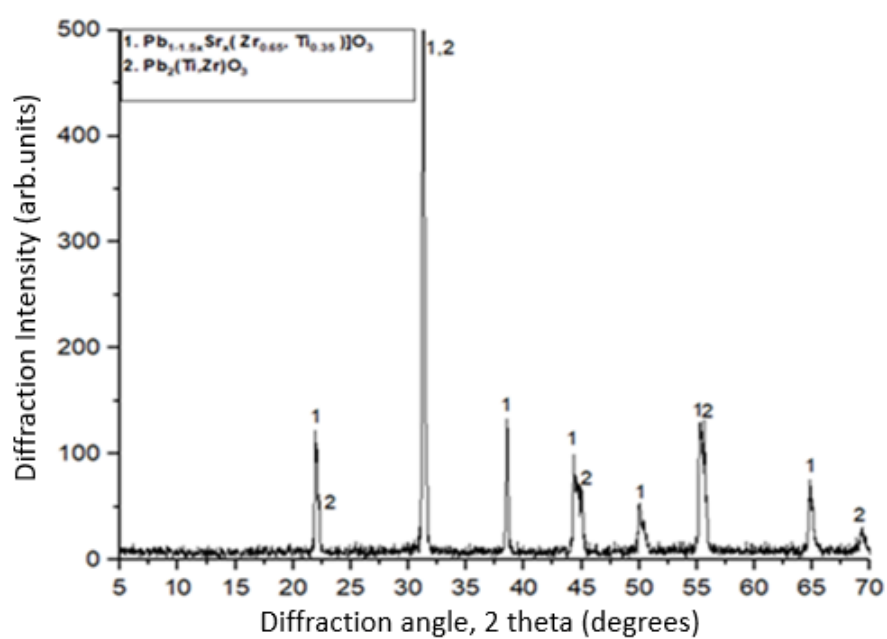


Figure 8: X-Ray diffraction pattern of PZT piezoelectric disc.



Figure 9: SEM micrographs of PZT piezoelectric disc.

Table 5. EDX analysis of the PZT piezoelectric disc.

Element	Weight %	Atomic %
Ti K	9.41	25.24
Sr L	3.05	4.48
Zr L	20.23	28.51
Pb M	67.31	41.76
Total	100.00	

To define which sensing element is the best for underwater acoustic response, each one was used separately as a hydrophone by submerging it in a tank filled with water consisting of 3% salt, facing directly the hydrophone used as a transmitter, at a distance of a few centimeters. Figures 10 and 11 illustrate the underwater acoustic response of all hydrophones. It is obvious that the hydrophone based on a PZT piezoelectric disc with the diameter of 50 mm had the best linear acoustic response of approximately -40 dB, with the less anomalies at the range of 0.1 Hz to 100 kHz. Moreover, the distance of transducers is not linearly correlated to the amplitude of the response. The main reason why this happens is that the experiment is not held under free-field conditions, but instead under multiple reflections especially between 70 kHz and 100 kHz, created by the walls of the relatively small tank. At the frequency range between 1 kHz and 3.7 kHz there are significant peaks as a result of resonating frequencies of the piezoelectric materials, as written in the datasheet. There are other resonances in much higher frequencies, between 70 kHz and 100 kHz. The additional resonances and anti-resonances observed likely owe their presence to the reflection caused by the tank. As far as the commercial hydrophone is concerned, the greater the distance between the hydrophone and the transmitter, the lower its acoustic response.

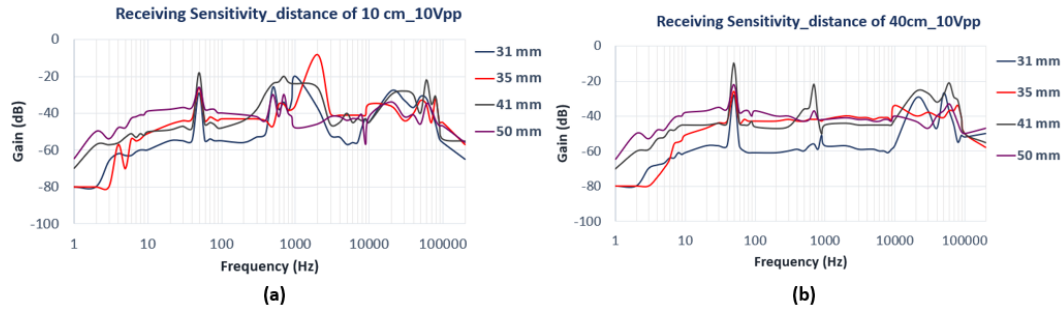


Figure 10: Underwater acoustic response of four hydrophones made by different PZT piezoelectric discs, from 0.1 Hz to 200 kHz at 10 Vpp voltage at the input of the transmitter, for a distance of (a) 10 cm and (b) 40 cm.

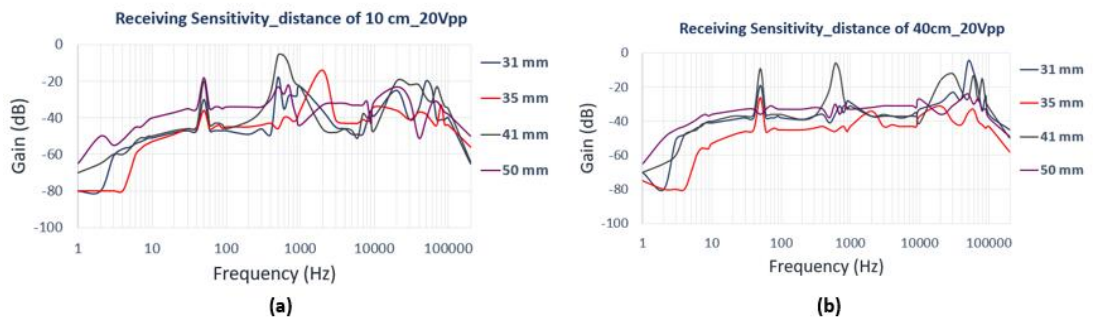


Figure 11: Underwater acoustic response of four hydrophones made by different PZT piezoelectric discs, from 0.1 Hz to 200 kHz at 20 Vpp voltage at the input of the transmitter, for a distance of (a) 10 cm and (b) 40 cm.

Figures 12 and 13 illustrate the acoustic responses of the developed hydrophone with the disc of 50 mm used as the sensing element of the hydrophone, in comparison with that of benchmark's, resulted from different voltages (10 Vpp and 20 Vpp). The distance between the hydrophone and the transmitter was kept from 10 cm to 40 cm. Regarding the commercial hydrophone, the underwater acoustic response of the developed hydrophone is better than that of the commercial. It is obvious that the greater the distance between the commercial hydrophone and the transmitter, the lower its acoustic response.

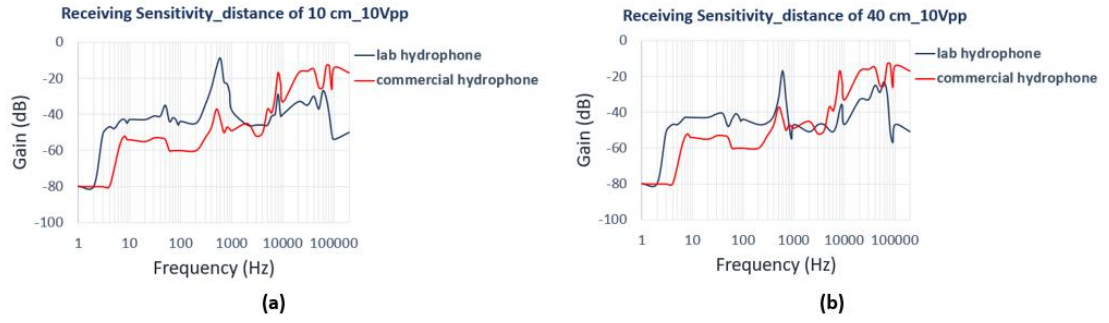


Figure 12: Underwater acoustic response of passive hydrophone in black color with benchmark reference hydrophone in red color at 10 Vpp, at a distance of (a) 10 cm and (b) 40 cm from the transmitter.

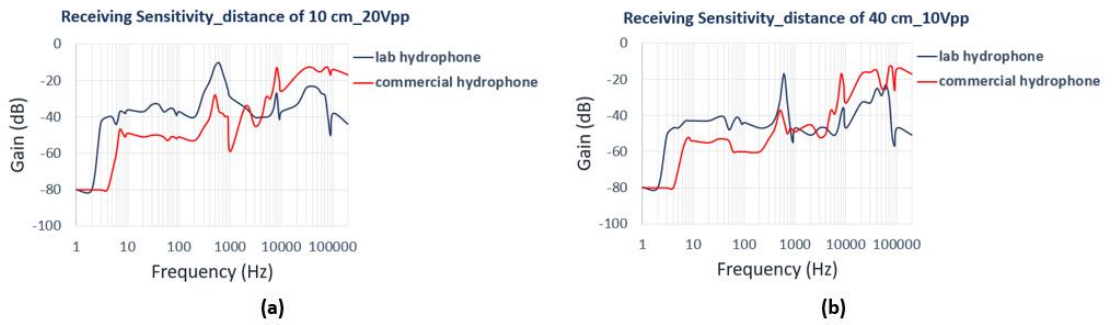


Figure 13: Underwater acoustic response of passive hydrophone in black color with benchmark reference hydrophone in red color at 20 Vpp, at a distance of (a) 10 cm and (b) 40 cm from the transmitter.

Figure 14 illustrates the directivity of the developed hydrophones. It is obvious that the developed hydrophones have omnidirectional response, with an almost flat acoustic response at the wide usable acoustic range.

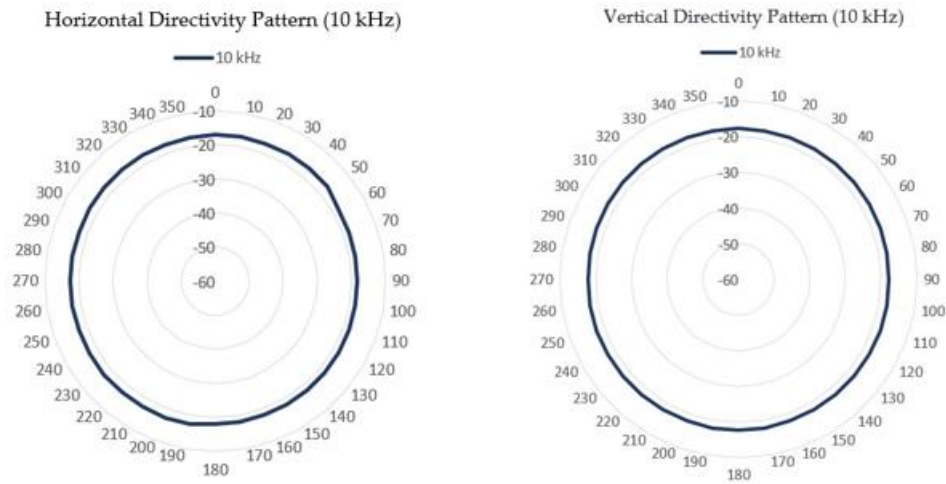


Figure 14: Hydrophone's: (a) horizontal; (b) vertical directivity pattern at 10 kHz.

The next step of this work is to ensure the stability of the sensing element while taking measurements, as well as the hydrophone's directivity. For this reason, various designs have already been developed, which include the use of one or two aluminum plates, placed parallel to the hydrophone. According to previous studies, the placement of metal plates is expected to offer, in addition to stability to the hydrophone and its received signals, a better response at low frequencies, as well as a decrease of the harmonic components of the received audio signals. The metal plates were fixed in place by supporting brackets that were designed and 3D-printed using Acrylonitrile Styrene Acrylate (ASA) material, which exhibits better underwater durability than the conventional 3D-printing materials (e.g. Polylactic acid – PLA). Using the arrangement consisting of one aluminum plate (Figure 15(b)), the output of the received signal is expected to have better sound quality and less noise, compared to the arrangement with two aluminum plates (Figure 15(a)). However, several experiments will take place to confirm this assumption.

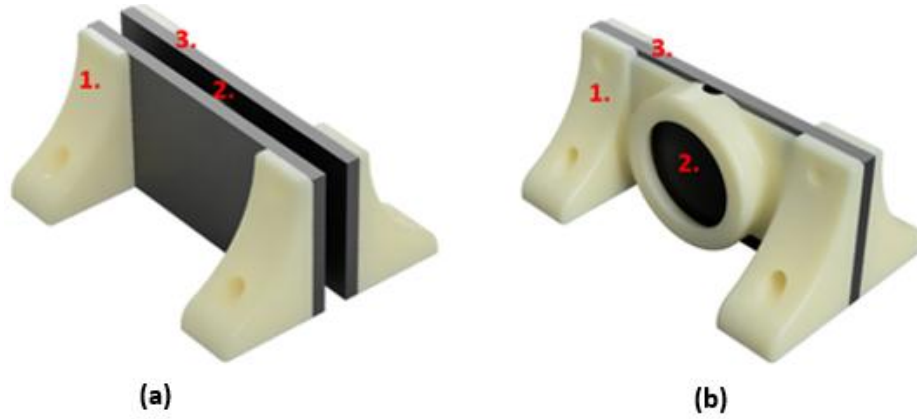


Figure 15: (a) Hydrophone's arrangement with one aluminum plate. (b) Hydrophone's arrangement with two aluminum plates, where (1) are the 3D-printed supports, (2) are the hydrophone positions, and (3) are the aluminum plates.

6.1.7 Conclusions

The design and the development of an entire acoustic system that involves all of the components (sensing element, packaging electronics, hardware and software signal processing pipeline) using low-cost materials was thoroughly examined in this paper. The developed hydrophones present high sensitivity at a wide spectrum which ranges from 0.1 Hz to 100 kHz. Furthermore, an electronic circuit was designed and prototyped, to improve hydrophone's performance and digitize its output, in order to perform further signal analysis through a personal computer. The device was placed in a weatherproof enclosure, to protect the designed electronic circuit during the on the field measurements. Thus, a compact device has been designed, which can be connected to a personal computer and provide useful data about the underwater acoustic signals.

6.2 Synthesis of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ by solid-state reaction and sol-gel methods

6.2.1 Introduction

Barium titanate (BaTiO_3), a common type of electronic ceramic material, has high dielectric constant and low dielectric loss, making it an excellent electronic ceramic material. These characteristics make it an ideal choice for various electronic applications, including multilayer ceramic capacitors (MLCCs), positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) thermistors, dynamic random-access memories

(DRAM), and piezoelectric sensors, thanks to its exceptional characteristics such as high permittivity and remarkable ferroelectric and piezoelectric properties.

The microstructure and performance of ceramic powders are heavily influenced by the method employed in their development. The choice of technique used during the manufacturing process has a substantial impact on the characteristics and properties exhibited by the final ceramic products. In the field of electroceramics, there is a growing interest in finding new preparation methods for BaTiO₃ powders to improve their properties. The conventional method of preparing BaTiO₃ involves solid-state reaction at high temperatures above 900°C using TiO₂ and BaCO₃ as raw materials, but this often results in powders that are easily agglomerated, widely distributed, and have low purity and uncontrolled morphologies, leading to poor electrical properties in the final sintered body. In recent years, attention has turned towards sol-gel technique for preparing BaTiO₃ powders, as they offer mild reaction conditions and can yield powders with high purity, excellent particle distribution, compositional control, and homogeneity.

Although BaTiO₃ already provides many advantages as far as its structural and piezoelectrical properties are concerned, in order to enhance the sensitivity and the response of the final product, barium was substituted with strontium via both solid-state reaction and sol-gel methods, resulting in the development of barium strontium titanate (BST) material. The ferroelectric and dielectric properties of BST ceramics are significantly influenced by various factors such as sintering conditions, grain size, porosity, doping amount, and structural defects. This suggests that optimizing the doping and sintering conditions could be a promising approach to enhance the dielectric properties of BST ceramics.

Barium strontium titanate (Ba_xSr_(1-x)TiO₃) is a solid solution that combines barium titanate (BaTiO₃) and strontium titanate (SrTiO₃). BaTiO₃ exhibits ferroelectric behavior with a Curie temperature (T_c) of 120°C, whereas SrTiO₃ lacks ferroelectric properties and does not undergo a ferroelectric phase transition. The Curie temperature of BaTiO₃ decreases linearly with the substitution of Ba²⁺ ions for Sr²⁺ ions at a rate of 3.7°C per

percentage of mole. The Curie temperature of bulk BST varies from -232°C to 127°C depending on the Ba/Sr ratio. The Curie temperature of bulk barium strontium titanate (BST) varies within the temperature range of -232°C to 127°C, depending on the ratio of barium to strontium present in the material.

The traditional method of solid-state reaction is not ideal for producing high-performance BST (Barium Strontium Titanate) powders due to the need for high calcination temperatures (900-1100°C). Therefore, it is crucial to explore alternative synthesis methods, such as sol-gel method to achieve desired characteristics in BST powders. In recent times, there has been significant research on the sol-gel process as it is highly effective in producing ceramic powders that are pure, small in size, and uniform, and can be sintered at lower temperatures.

To determine which method yields the optimal final materials, this study involved the synthesis of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ with varying Sr content (ranging from 0% to 50%) via both methods. The produced materials were then subjected to several characterization techniques to evaluate and compare their structure and their properties.

6.2.2 Materials and methods

The synthesis of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ materials via solid-state reaction was started with powder mixture containing barium carbonate (BaCO_3), strontium carbonate (SrCO_3) and titanium dioxide (TiO_2). The powder mixture was ball milled in distilled water and then the samples underwent Differential Thermal Analysis (DTA) in order to determine the temperatures at which the reactions leading to the formation of BaCO_3 and SrCO_3 take place. These analyses were held at 50-1300°C with an anode rate of 2°C/min. Later on, the calcined powders were isostatically pressed at a pressure of 200 MPa using cold isostatic press to form discs of 3g weight, 3cm diameter and 1.5mm width. Cold isostatic process gives homogeneous and better compaction of the final products. These disks were sintered at 1500°C for 4 h in air atmosphere.

The raw materials used for developing $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ via sol-gel method were barium acetate ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), strontium acetate ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) and titanium

isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). Acetic acid (CH_3COOH), acetylacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) and propylene glycol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) were used as the solvents and distilled water was used as an additional agent. The chemicals in the experiment were all analytical grade reagents and were used without further treatment. At first, the solutions were calcinated at 120°C in order to form xerogels. Afterwards, the xerogels underwent Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA), in order to measure the weight change of the samples over a temperature range and determine the temperatures at which the reactions leading to the formation of BaTiO_3 and SrCO_3 take place. These analyses were held at 50 - 1300°C with an anode rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Xerogels were sintered at 750°C for 90 minutes with an anode rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in air atmosphere. Later on, the calcined xerogels were isostatically pressed at a pressure of 200 MPa using cold isostatic press to form discs of 3g weight, 3cm diameter and 1.5mm width. And finally, the disks were sintered at 1500°C for 2 hours. All the samples produced via sintering and sol-gel method, were examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

6.2.3 Experimental results and discussion

At the points of DTA graphs (Figures 16 and 17), where the sample changes phase or reacts, the release or absorption of thermal energy takes place, resulting in a difference in the temperature of the sample compared to the reference sample, as both are supplied with the same amount of thermal energy. This variation of the sample lasts as long as the phase change or reaction lasts, and then the sample is again harmonized with the reference sample. These differences are measured and displayed in a diagram and it is thus determined at which temperature and for what temperature range this phenomenon occurs. This information is highly valuable as it provides insight into the precise calcination temperature required for the formation of the desired end products. In both cases, BaCO_3 was combined with TiO_2 , and SrCO_3 was mixed with TiO_2 in a 1:1 mole ratio, which allows for precise control over the composition during the calcination process.

According to Figure 16, the reaction leading to the formation of BaTiO₃ takes place at 950°C, while Figure 17 shows that the reaction leading to the formation of SrTiO₃ takes place at 1050°C for the samples produced via solid-state reaction.

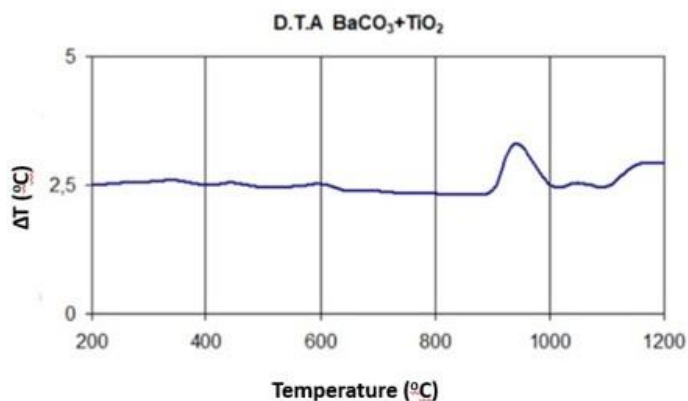


Figure 16: DTA of BaCO₃ powder produced by solid-state reaction.

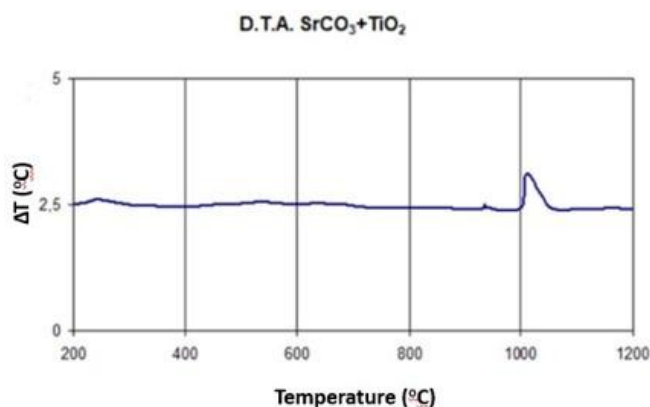
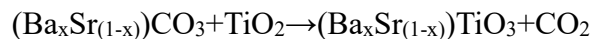


Figure 17: DTA of SrCO₃ powder produced by solid-state reaction.

Following the thermal analysis TG, DTG and DTA on xerogels 0% and 50% Sr several diagrams (Figures 18 and 19) were produced in order to determine the temperatures at which the deconstruction of organic material occurs as well as the reactions leading to the formation of BST. These analyses were held at 50-1300°C with an anode rate of 2°C/min. Up to about 160°C water and other liquids vaporize. Below 300°C, occurs the vaporization of the deposits of organic solutions onto xerogel powder. The peaks of the DTA curve refer to the deconstruction of carboxyls and alkoxides. In between 300 and 400° C carbides and oxides are formed (BaCO₃, TiO₂, etc) and later on, through the solid phase reaction:



we finally reach the desired perovskite form of BST. In between 450°C and 550°C the plateau formed indicates the loss of mass accompanying the corresponding peaks of the DTA curve. The experimental mass loss in the plot of BaTiO₃ (0% Sr) between 550°C and 720°C is 13.4%, while the experimental mass loss in the plot with Ba_xSr_(1-x)TiO₃ with 50% Sr is 16.1% which are close to the theoretical losses of the composition of the desired crystal which are 15.5% and 17.2%, respectively.

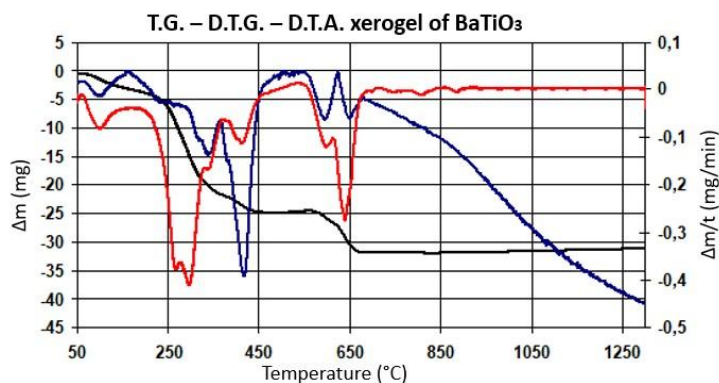


Figure 18: T.G. (black line) – D.T.G. (red line). – D.T.A. (blue line) of xerogel of BaTiO₃.

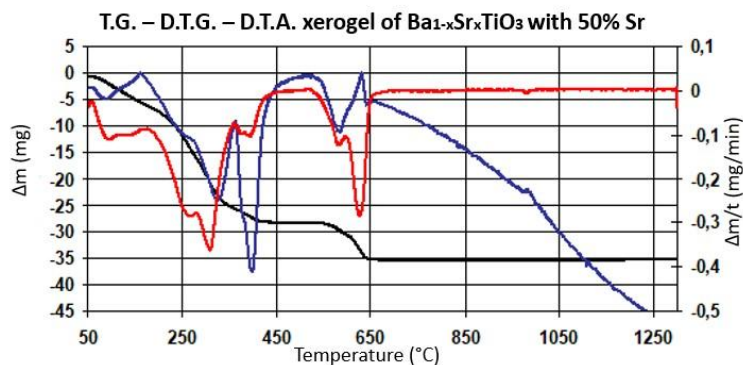


Figure 19: T.G. (black line) – D.T.G. (red line). – D.T.A. (blue line) of xerogel of Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ with 50% Sr.

According to all XRD graphs demonstrated in Figures 20 and 21, all samples developed by solid-state reaction and sol-gel methods exhibit a perovskite structure with a predominating crystalline orientation towards the [111] crystallographic axis

throughout all the different concentrations of Sr. It is also quite obvious that the successful formation of barium-strontium titanate has been achieved.

However, in the case of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ with 30% Sr and 50% Sr developed by solid-state reaction process (illustrated in Figure 20c and 20e respectively), the peak of SrTiO_3 implies an unsuccessful mixture of the powders BaCO_3 and SrCO_3 preceding the calcination. Evidently, the increasement of the concentration of Sr of the material leads to a more effective microcrystallization. The wider peaks are likely due to the higher use of Sr which causes an intense heterogeneous nucleation, increasing the numbers of the crystals produced.

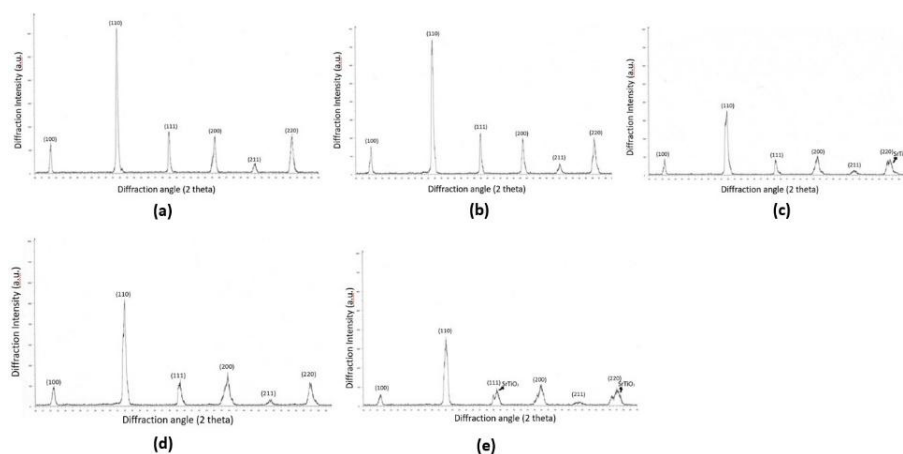


Figure 20: XRD diagrams of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ for (a) 0% Sr; (b) 10% Sr; (c) 30% Sr; (d) 40% Sr (e) 50% Sr produced by solid-state reaction.

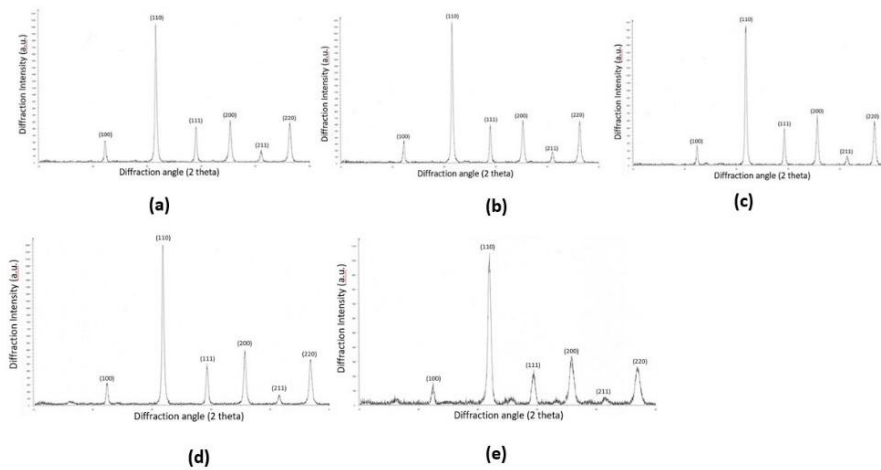


Figure 21: XRD diagrams of $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ for (a) 0% Sr; (b) 10% Sr; (c) 30% Sr; (d) 40% Sr (e) 50% Sr produced by sol-gel.

Figures 22 and 23 illustrate SEM micrographs of $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ samples consisting of 10, 20, 30, 40 and 50% Sr developed by solid-state reaction and sol-gel methods respectively. On the one hand, solid-state reaction process produces materials with uniform microstructures and neck generation, while samples developed by the sol-gel method present a nonuniform microstructure with the existence of aggregations. However, as the presence of Sr augments in the BST material, the microstructure seems to get improved and become more uniform.

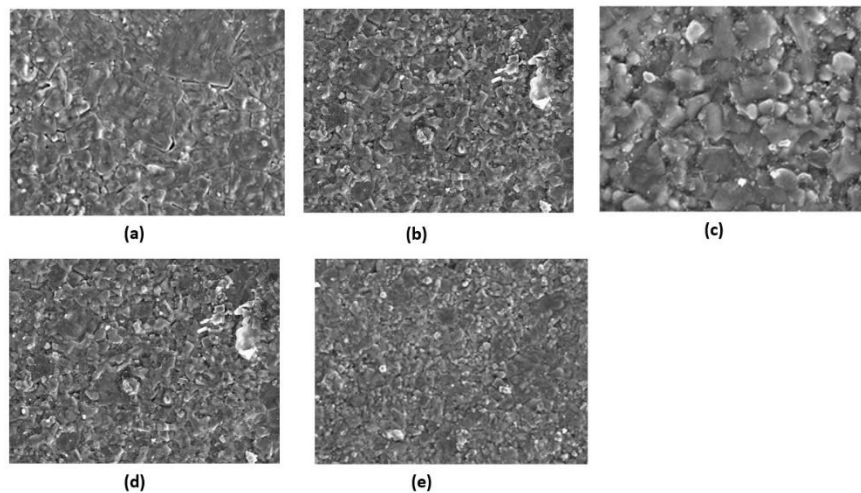


Figure 22: SEM micrographs of $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ for (a) 0% Sr; (b) 10% Sr; (c) 30% Sr; (d) 40% Sr (e) 50% Sr produced by solid-state reaction.

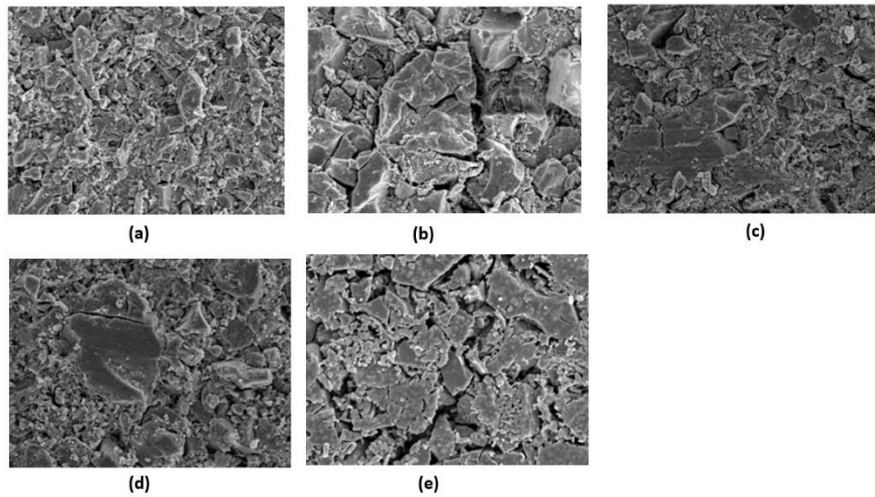


Figure 23: SEM micrographs of $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ for (a) 0% Sr; (b) 10% Sr; (c) 30% Sr; (d) 40% Sr (e) 50% Sr produced by sol-gel.

The next step involves creating metal contacts through sputtering or PVD, as a means of assessing the electrical characteristics of the prepared material. It is our plan to measure the overall impedance of the material and examining its relationship with temperature and the dielectric constant, as well as to determine the Curie temperature at which the ferroelectric material becomes paraelectric.

6.2.4 Conclusions

In this study, $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ of 0-50% Sr were produced via both solid-state reaction and sol-gel methods. The developed materials underwent TGA, DTA, XRD and SEM characterization techniques. More specifically, as far as sintering is concerned, DTA showed that the reaction leading to the formation of $BaTiO_3$ takes place at $950^{\circ}C$ and the reaction leading to the formation of $SrTiO_3$ takes place at $1050^{\circ}C$. Moreover, concerning BST materials developed by sol-gel method, TGA showed that between the temperature range of $550^{\circ}C$ and $720^{\circ}C$, the experimental mass loss for $BaTiO_3$ was 13.4%, while that for $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ with 50% Sr was 16.1%.

BST materials developed by solid-state reaction present more uniform microstructure and neck generation, while samples developed by the sol-gel method present a nonuniform microstructure with the existence of aggregations. However, as

the presence of Sr augments in the BST material, the microstructure seems to get improved and more uniform.

Moreover, according to XRD characterization, the sol-gel method produces samples with better crystallography than those developed by solid-state reaction. Taking all these into account, the sol-gel method is preferable, as it is highly effective in producing ceramic powders that are pure, small in size and can be sintered at lower temperatures than those produced via solid-state reaction.

Further work includes the use of the developed materials as sensing elements for vibration sensors that can also harvest energy due to the piezoelectric effect. As a result, the sensors would be energy independent, able to be placed in difficult to reach or even completely inaccessible places, such as ship hulls or building facades.

6.3 Dielectric property tuning of sol-gel produced $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) ceramic

6.3.1 Introduction

Piezoelectric materials, including PZT (Lead Zirconate Titanate) and BaTiO_3 (Barium Titanate), find applications in a wide range of fields, such as super capacitors, dielectrics, ceramics and catalysts. Barium titanate offers significant benefits due to its exceptional structural, piezoelectric, and ferroelectric properties. Ferroelectric materials based on barium strontium titanate (BST) have attracted considerable attention due to their excellent chemical stability, high permittivity, strong tunability, and low dielectric losses.

Piezoelectric materials have been a significant category of functional materials. In recent years, lead-free piezoelectric, pyroelectric, and ferroelectric materials have garnered increasing attention due to concerns over the toxicity of lead. Barium titanate (BaTiO_3) is a widely used electronic ceramic material known for its high dielectric constant and low dielectric loss, which make it highly suitable for electronic applications. Its unique properties, including high permittivity and excellent ferroelectric and piezoelectric behavior, make it an ideal choice for devices such as

multilayer ceramic capacitors (MLCCs), positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) thermistors, dynamic random-access memories (DRAM), and piezoelectric sensors.

Barium strontium titanate (BST) has recently garnered significant interest due to its pronounced dielectric nonlinearity when subjected to an external electric field, as well as its Curie temperature, which can be linearly tuned across a wide temperature range by adjusting the strontium content. These tunable dielectric properties position BST as a highly promising material for applications in microwave devices that require adjustable dielectric response. The ferroelectric and dielectric behavior of BST ceramics is strongly influenced by several factors including sintering conditions, grain size, porosity, doping concentration, and the presence of structural defects. Optimizing doping levels and sintering parameters is therefore considered a crucial approach to enhancing the dielectric performance of BST ceramics.

Traditional solid-state reaction methods face challenges in producing high-quality BST powders due to the requirement of high calcination temperatures, typically between 900 and 1100 °C, which can adversely affect material properties. Consequently, alternative synthesis routes are essential to achieve BST powders with desirable characteristics. Among these, the sol–gel technique has attracted considerable attention, as it enables the production of ceramic powders with high purity, fine particle size, and excellent homogeneity at relatively lower sintering temperatures. This method offers a promising pathway to overcome the limitations of conventional approaches and tailor BST ceramics for advanced dielectric applications. In our previous study, we performed a comparative evaluation of two of the most prominent BST synthesis methods, sol-gel and solid-state reaction, for our $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST_x) sample, within a x ratio range of 0 to 0.5. Sol-gel was proven to be the preferred method for optimum integration of Sr to BaTiO₃.

Furthermore, growing environmental and health concerns related to lead toxicity have intensified the development of high-performance, lead-free ferroelectric materials. BST, with its perovskite structure, supports extensive compositional flexibility,

enabling tailored dielectric and ferroelectric responses. The sol–gel method, in particular, not only facilitates enhanced homogeneity and lower processing temperatures but also supports integration into thin-film architectures for next-generation electronic and sensor technologies. Despite these advancements, challenges related to thermal stability, dielectric losses, and fatigue behavior still necessitate further optimization and material innovation.

In this work, building on our previous study, we followed the sol-gel reaction path for Ba substitution on BST_x with Sr, reaching a greater range of substitution ratios (0 to 0.8) and achieving paraelectric status towards the higher ratios. Throughout this range, radically different attributes can be acquired for the desired material, rendering it suitable for several different applications: lower Sr content leads to notable ferroelectric properties, while with higher Sr content leads to paraelectric capabilities. Nine different samples, within the selected Ba substitution range, were prepared and each was characterized for its structural and dielectric properties. The maximum Sr to Ba substitution ratio that retains a well-formed structure and a relative proportional behavior of dielectric properties to Sr content for BST_x was determined to be 0.7.

6.3.2 Materials and methods

$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) bulk ceramic materials were produced via sol-gel using barium acetate ($\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$), tetrabutyl titanate ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) and strontium acetate $\text{Sr}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. More specifically, 0.1 mol barium acetate, 0.3 mol acetic acid and 0.6 mol absolute ethanol were dissolved and stirred at 25 °C forming the barium precursor solution. Moreover, 0.1 mol of tetrabutyl titanate was stirred in 90 mL of 36% acetic acid at 25 °C until a homogeneous solution was formed. Subsequently, the barium precursor solution was gradually added to the titanium precursor solution, initiating the second stage of the process and leading to the formation of the desired gel. The gels were then placed in a drying oven at 120 °C for 6 hours. After drying, the resulting powders were further ground using an agate mortar, producing fine-grained material. This was followed by a calcination step at 700 °C for 2 hours.

Later on, the powders underwent X-ray Diffraction (XRD) using a Cu K α radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) in order to examine their crystallography. BaTiO₃ and Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ underwent Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), in order to measure the weight change of the sample over a temperature range and determine the temperatures at which thermal phenomena and the reactions leading to the formation of the final product take place. The xerogels were then pressed into piezoelectric pellets with a diameter of 20 mm and a thickness of 2 mm under an isostatic pressure of 300 MPa. BaTiO₃, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ and Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ samples were examined via scanning electron microscopy (SEM) to investigate their microstructure and to obtain elemental composition data via EDAX.

The final ceramic discs underwent Dielectric Resonator Spectroscopy (DRS) in the temperature and frequency range from 30 °C to 160 °C and 0.1 Hz to 1 MHz respectively, in order to determine its dielectric properties.

6.3.3 Experimental results and discussion

Regarding air atmosphere, The DSC curves (Figure 24a) confirm the TG results, showing endothermic and exothermic peaks related to water loss, evaporation of organics, and decomposition processes. As far as BaTiO₃ is concerned, at low temperatures (~50–100 °C), moisture and volatile compounds are removed, while between 300–500 °C, combustion of organics and precursor decomposition occur. Exothermic peaks at 400–500 °C indicate oxidation and phase rearrangements. Between 500–800 °C, TiO₂ crystallizes and reacts with BaCO₃ to form BaTiO₃; from 800–900 °C, BaCO₃ decomposes to BaO and CO₂. Above 900 °C, phase transitions and full crystallization of BaTiO₃ take place.

In the thermal analysis (DSC) of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃, seven distinct thermal events were recorded under oxygen atmosphere. More specifically, the DSC curve exhibits strong exothermic activity, enhancing oxidation and promoting the crystallization of the ceramic phase (notably between 593–748 °C). Above 1000 °C, thermal activity stabilizes, indicating full ceramic formation.

Under inert atmosphere (Figure 24b), thermal changes are milder, with a major endothermic decomposition of carbonates occurring between 667–780 °C. Oxygen presence promotes purer BaTiO₃ formation at lower temperatures through enhanced thermal reactions. Under inert atmosphere conditions, the thermal transitions of BaTiO₃ are milder, with peaks attributed to the evaporation of residual volatile compounds and transformations of inorganic phases. A notable endothermic event between 667.6 and 780.6 °C (71.12 J/g) corresponds to the decomposition of BaCO₃ into BaO. Although literature reports BaCO₃ decomposition typically occurring between 800–900 °C, XRD analysis suggests this reaction initiates around 700 °C, likely due to concurrent interaction with TiO₂.

In the thermal analysis (DSC) of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃, seven distinct thermal events were recorded under helium atmosphere, primarily endothermic due to the inert nature of helium. Initial processes up to ~270 °C correspond to the evaporation of adsorbed water and decomposition of organic residues, with a significant endothermic peak at 271.45 °C (86.4 J/g), indicating major thermal decomposition. A smaller event between 410–445 °C supports this observation. The most pronounced endothermic peak appears at 795.4 °C (392.2 J/g), attributed to carbonate (BaCO₃/SrCO₃) decomposition and CO₂ release. Two mild endothermic transitions above 1000 °C are linked to microstructural rearrangements or early crystallization, while two exothermic peaks near 1210 °C may relate to phase transformations.

Comparing both atmospheres, it is evident that oxygen presence facilitates the formation of the perovskite BaTiO₃ and Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ structures at lower temperatures by accelerating thermal reactions through combustion of organic residues. In addition, exothermic peaks are more intense due to oxygen facilitating combustion. In inert conditions, reactions proceed more gently, potentially leaving organic remnants. Therefore, synthesizing purer BaTiO₃ is more effectively achieved in air atmosphere. Overall, oxygen presence significantly alters the thermal behavior, affecting enthalpy, peak intensity, and reaction nature compared to the inert environment.

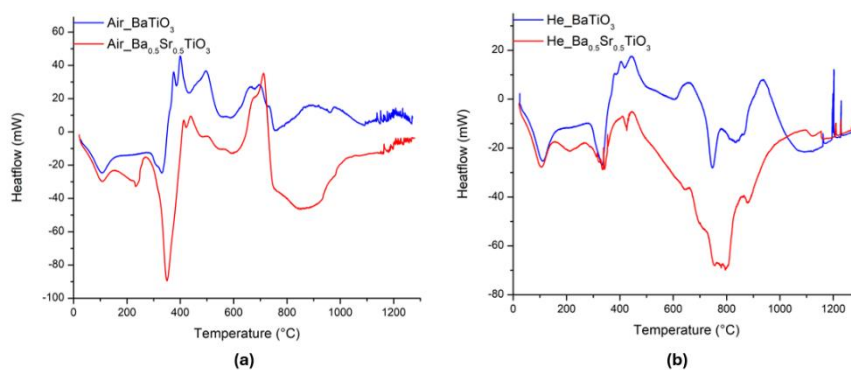


Figure 24: Comparative DSC graphs of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ samples under (a) air and (b) inert atmosphere conditions.

Figure 25 illustrates the comparative thermogravimetric (TG) behavior of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ samples measured under both oxidative (air) and inert (helium) atmospheres in the temperature range of 20–1200 °C. The TG profiles indicate a multistep decomposition process for both materials, characterized by distinct mass loss stages dependent on atmospheric conditions and chemical composition.

For BaTiO_3 , four primary decomposition stages were identified. An initial weight loss from ~30 to 300 °C is attributed to the evaporation of adsorbed water and volatile organics. Between ~300 and 580 °C, further loss is likely due to the degradation of organic residues and hydroxyl groups. The third stage (580–780 °C) corresponds to the decomposition of carbonate species, notably BaCO_3 , accompanied by CO_2 release. Thermal stabilization occurs beyond 800 °C, indicating the formation of a stable ceramic phase. The total mass loss in air was 24.18 mg (37.3%), while in an inert atmosphere it was slightly higher at 26.11 mg (40.3%), suggesting enhanced decomposition in the presence of oxygen—possibly due to oxidative degradation processes or the formation of intermediate oxide phases that inhibit further breakdown. Overall, the data underline the influence of Sr^{2+} substitution on the thermal stability of the materials, as $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ exhibits a greater thermal stability and milder chemical reactivity compared to BaTiO_3 in both environments.

The TG curve for $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ reveals a similar multistage decomposition. The first weight loss up to ~300 °C relates to the removal of adsorbed moisture and volatile organics. A second phase between 300–600 °C involves decomposition of residual

organics and the onset of carbonate phase breakdown. A pronounced mass reduction around 950–1170 °C is attributed to the complete decomposition of carbonates such as SrCO_3 and BaCO_3 , with CO_2 evolution. Stabilization of the final ceramic network is observed beyond 1000 °C. Quantitatively, the sample measured in air experienced a total mass loss of 28.28 mg (42.6%), while the sample analyzed under inert atmosphere showed a loss of 21.01 mg (40.8%). The higher weight loss in air again supports the role of oxidative reactions in facilitating more extensive thermal degradation.

Moreover, the surrounding atmosphere significantly affects the decomposition behavior, with inert conditions consistently resulting in milder mass losses. This suggests that oxidative processes in air enhance the breakdown of surface and bulk phases, particularly volatile organics and carbonates, ultimately affecting the phase evolution and final composition of the sintered ceramic materials.

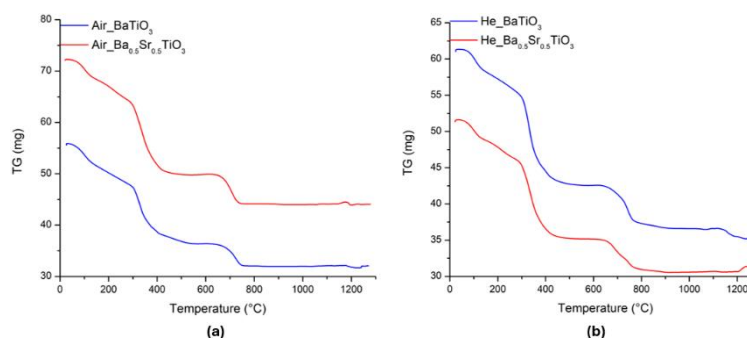


Figure 25: Comparative TG graphs of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ samples under (a) air and (b) inert atmosphere conditions.

The comparative XRD pattern in Figure 26 shows the polycrystalline structure of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ powders with varying Sr content ($0 \leq x \leq 1$) after calcination at 700 °C. The main peaks confirm the characteristic perovskite structure, predominantly oriented along the (110) plane. Small shifts in peak positions with increasing Sr content do not follow a perfectly linear trend. The expected shift to higher angles, due to the smaller ionic radius of Sr^{2+} compared to Ba^{2+} , is influenced by complex factors such as structural distortions and the presence of secondary phases (TiO_2 , BaCO_3 , SrCO_3), especially in samples with extreme compositions.

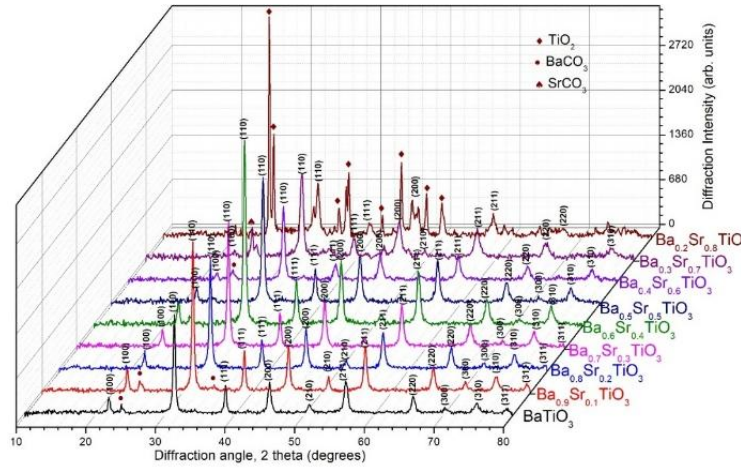


Figure 26: Comparative XRD graph of $Ba(1-x)Sr_xTiO_3$ powder samples after calcination.

Figure 27 presents the XRD patterns of $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ pellets ($0 \leq x \leq 0.8$) after sintering. The data confirm the gradual incorporation of Sr^{2+} into the $BaTiO_3$ lattice. The end members of the series, pure $BaTiO_3$ ($x = 0$) and $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ ($x = 0.8$), show the most significant differences in peak intensities. A small, progressive shift of peaks toward higher 2θ angles is observed with increasing Sr content, reflecting a decrease in lattice constant due to the smaller ionic radius of Sr^{2+} . This trend indicates the formation of a solid solution within the composition range. Additionally, the amount of secondary phases decreases with higher Sr content up to $x=0.7$, especially at intermediate compositions, while peak intensities increase in all samples after sintering. We can conclude that increasing the ratio of Ba substitution with Sr, up to this optimum value, improves the crystallinity of the final material.

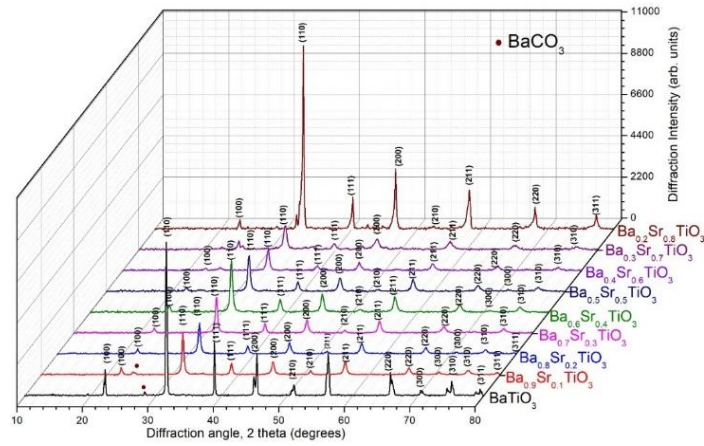


Figure 27: Comparative XRD graph of $Ba(1-x)Sr_xTiO_3$ pellet samples after sintering.

According to the $BaTiO_3$ micrographs taken at different magnifications and shown in Figure 28, a dense and compact microstructure is revealed. At higher magnifications, the grain size is estimated to be around 300–800 nm. At lower magnifications, larger plate-like structures are observed, which likely correspond to agglomerates of finer grains. The relatively small grain size may positively influence the material's properties, potentially improving performance in specific applications. Table 6 summarizes the EDAX analysis of $BaTiO_3$.

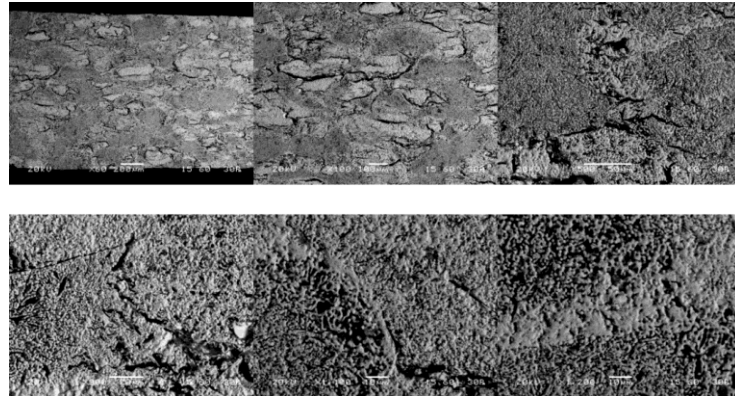


Figure 28: SEM micrographs of $BaTiO_3$.

Table 6: EDAX analysis of BaTiO₃.

BaTiO ₃	Element	Wt %	At %
	Ba	60.84	21.63
	Ti	19.65	20.04
	Sr	0.48	0.27
	O	19.02	58.06

The microstructures of the Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ sample shown in Figure 29 exhibit finer grains, with a more homogeneous distribution and clearer grain boundaries. The average grain size is estimated to be in the range of 200–600 nm, based on the micrographs with a 10 μ m scale bar shown in the second row. Table 7 summarizes the EDAX analysis of Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃.

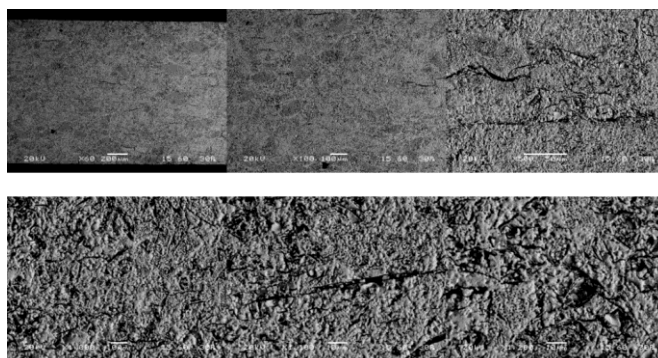


Figure 29: SEM micrographs of Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃.

Table 7: EDAX analysis of Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃.

Ba _{0.9} Sr _{0.1} TiO ₃	Element	Wt %	At %
	Ba	52.17	18.99
	Ti	4.29	2.45
	Sr	27.63	28.83
	O	15.91	49.73

The micrographs of the Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ sample, as shown in Figure 30, exhibit a rough and strongly irregular surface morphology, without clearly defined grains. The observed texture suggests either an extremely fine-grained microstructure—possibly below 200 nm—or surface degradation phenomena that obscure the grain boundaries. The presence of cracks and irregular features may be due to insufficient density or

thermal stresses during the sample processing. Table 8 summarizes the EDAX analysis of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

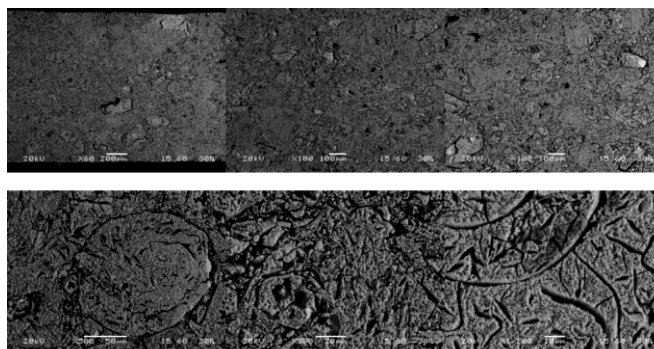


Figure 30: SEM micrographs of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

Table 8: EDAX analysis of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$	Element	Wt %	At %
	Ba	52.72	21.09
	Ti	7.02	4.40
	Sr	27.87	31.96
	O	12.39	42.55

Based on the elemental composition data obtained from EDAX analyses, as presented in Tables 1–3, the BaTiO_3 sample showed the expected elements without the presence of strontium, as was anticipated based on the sample's composition. Although a small amount of Sr was detected in the sample, Sr was not added in the composition. Its presence is likely due to surface contamination or analytical noise from the EDAX technique.

In the case of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$, the composition showed the addition of 10% strontium, as expected. The barium ratio is reduced, and the oxygen content is slightly lower than that of BaTiO_3 .

Finally, the composition of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ shows an increased presence of strontium, although the Sr value is lower than the expected 20% Sr. The barium content

decreases, while the titanium percentage remains close to the expected value for this sample.

In summary, according to the EDAX analyses presented above, the ratio of the constituent elements ($\text{Ba}:\text{Ti} \approx 1:1$ and $\text{O} \approx 3x$) is close to the ideal stoichiometry. The substitution of Ba by Sr appears successful, as the increased strontium content corresponds to the theoretical composition.

The dielectric constant (ϵ') of all $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ samples (Figure 31) shows clear dependence on Sr content and temperature. Across frequencies, ϵ' values indicate good polarization without high losses, making these materials suitable for acoustic sensors and hydrophones. For Sr content $0 \leq x \leq 0.4$, the Curie temperature (T_c) shifts lower with increasing Sr (BaTiO_3 : 120°C , $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$: 90°C , $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$: 60°C), confirming stable paraelectric behavior. In general, higher strontium concentration leads to a lower Curie temperature, indicating a progressive suppression of ferroelectricity and a transition toward paraelectric behavior. Higher Sr concentrations deviate from this trend, possibly due to microstructural effects, with $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ showing peaks at $\sim 100^\circ\text{C}$ and 60°C , respectively. The peaks in these samples are attributed to thermally activated polarization mechanisms, suggesting a need to adjust synthesis conditions. At intermediate frequencies (10–100 Hz), ϵ' generally decreases with increasing temperature; at higher frequencies (1 kHz–1 MHz), ϵ' declines monotonically due to limited dipole orientation. Low-frequency dispersion and loss enhancement relate to Maxwell–Wagner relaxation and grain boundary conductivity.

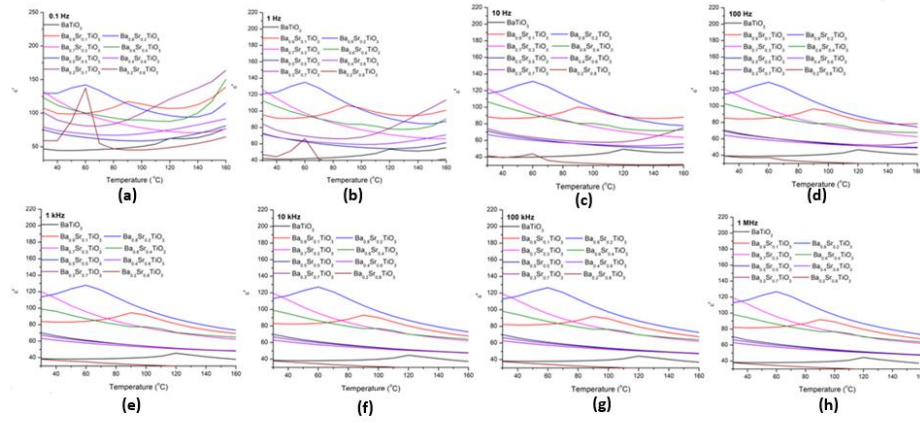


Figure 31: Temperature-dependent comparative graphs of the real part of the dielectric constant (ϵ') for all samples, measured at frequencies from 0.1 Hz to 1 MHz.

The imaginary part of the dielectric constant (ϵ'') versus temperature for $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ samples across 0.1 Hz to 1 MHz (Figure 32) shows that at low frequencies (0.1–100 Hz), all samples exhibit significant increase regarding losses at high temperatures due to thermally activated mechanisms like space charge polarization. At higher frequencies (1 kHz–1 MHz), losses decrease markedly and differences between compositions lessen, reflecting frequency's suppressive effect on charge transport. Notably, the sample with $x = 0.8$ shows a pronounced peak, linked to earlier discussed reasons. Overall, ϵ'' variations confirm losses strongly depend on temperature and composition, influenced by polarization and conduction mechanisms modified by increasing Sr content.

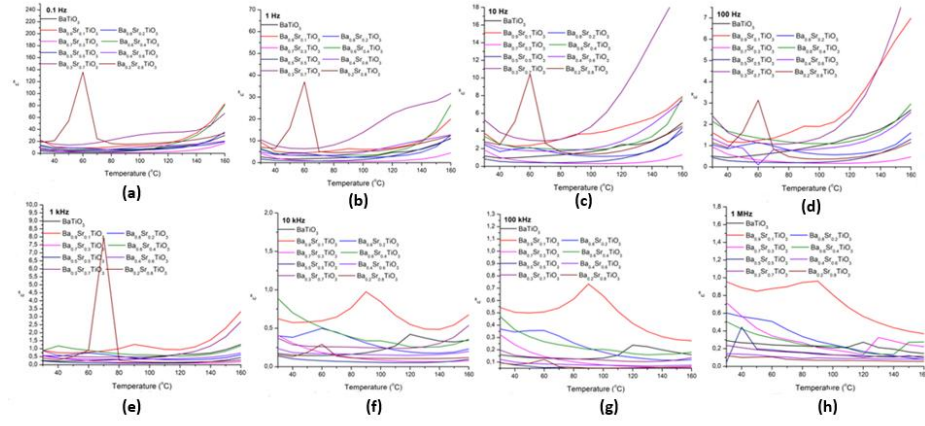


Figure 32: Temperature-dependent comparative graphs of the imaginary part of the dielectric constant (ϵ'') for all samples, measured over the frequency range 0.1 Hz to 1 MHz.

The loss tangent ($\tan\delta$) vs. temperature for $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ samples (Figure 33) shows clear dependence on Sr content and frequency. The $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ sample exhibits a distinct peak around 60 °C, indicating Maxwell–Wagner relaxation likely related to its preparation. At higher frequencies (≥ 100 Hz), losses remain low with slight temperature dependence, suggesting dominant fast polarization mechanisms and minimal contribution from slow or space charge polarization. The general increase of $\tan\delta$ with temperature reflects thermally activated conduction or relaxation processes. Samples with high Sr content ($x \geq 0.6$) show very low $\tan\delta$ without significant changes, consistent with their paraelectric behavior and weakened polarization effects.

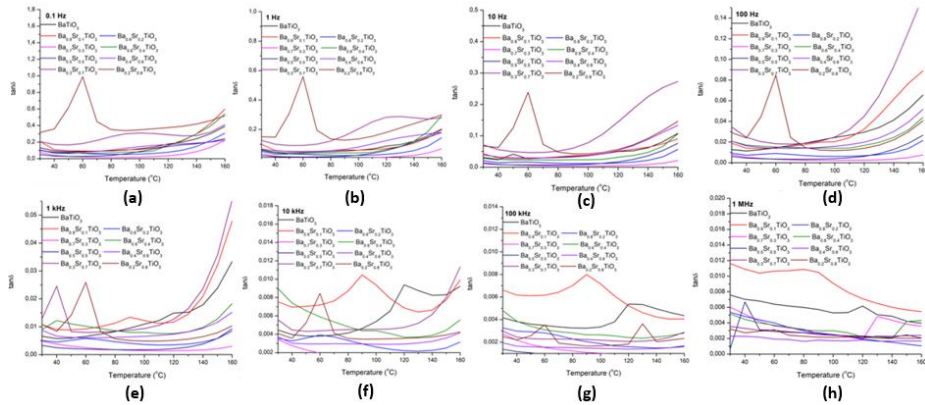


Figure 33: Temperature-dependent comparative graphs of the loss tangent ($\tan \delta$) for all samples, measured over the frequency range 0.1 Hz to 1 MHz.

In the comparative DSC behavior of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ samples under air and helium atmospheres (Figure 24), significant differences are observed in both the nature and intensity of thermal events, influenced by chemical composition and atmosphere. In air, BaTiO_3 exhibits pronounced endothermic and exothermic transitions mainly between 300–800 °C, indicating extensive decomposition reactions and possible phase rearrangements. Conversely, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ shows a more stable thermal profile with milder exothermic peaks and lower thermal flow, reflecting enhanced thermal stability.

Under helium, both samples predominantly display endothermic processes, with BaTiO_3 maintaining higher thermal activity and a notable endothermic peak near 800 °C. The absence of oxidative conditions suppresses exothermic reactions, highlighting pure thermal decomposition mechanisms. Overall, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ remains thermally more stable in both atmospheres, confirming that partial substitution of Ba^{2+} by Sr^{2+} mitigates thermal and phase transformations.

These findings, together with TG results, indicate that Sr incorporation significantly modifies thermal stability and phase behavior, while the atmosphere influences the extent of these processes. Consequently, the thermal treatment was designed accordingly: calcination at 700 °C to ensure removal of organic residues and carbonate decomposition, followed by sintering at 1200 °C for 8 hours to achieve phase crystallization and microstructural homogenization, as verified by subsequent crystallographic analysis.

In thermogravimetric (TG) behavior of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ samples under air and inert atmospheres from 20 to 1200 °C (Figure 25), both materials exhibit multistage mass loss influenced by atmosphere and composition. For BaTiO_3 , initial weight loss (30–300 °C) is due to adsorbed water and volatile organics, followed by decomposition of organic residues and carbonates up to ~780 °C, with mass stabilization above 800 °C. Total mass loss was higher under inert atmosphere (~40.3%) than in air (~37.3%), indicating oxidative reactions may form stable intermediates reducing mass loss. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ shows similar stages, with greater overall mass loss

(42.6% in air, 40.8% inert), suggesting Sr substitution enhances thermal decomposition. Under an air atmosphere, the $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ sample exhibits a greater overall mass loss compared to BaTiO_3 , suggesting that the substitution of Ba^{2+} with Sr^{2+} may promote thermal decomposition—potentially due to an increased content of volatile species or modified phase stability. However, under helium, this difference diminishes or even reverses, with BaTiO_3 showing a slightly higher mass loss. This observation implies that oxidative processes in air predominantly contribute to the enhanced decomposition observed in the Sr-containing sample. These results highlight the combined effects of composition and atmosphere on thermal stability and phase evolution of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics.

XRD analysis of both calcined powders and sintered pellets confirms the formation of the perovskite phase across the $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ series ($0 \leq x \leq 0.8$), with gradual incorporation of Sr^{2+} into the BaTiO_3 lattice. A progressive shift of diffraction peaks toward higher 2θ angles is observed with increasing Sr content, indicating a reduction in lattice parameters due to the smaller ionic radius of Sr^{2+} . Although the shift is not strictly linear, likely due to local structural distortions and secondary phase contributions, the overall trend supports solid solution formation. After sintering, peak intensities are enhanced and secondary phases are significantly reduced, especially for intermediate Sr concentrations ($0.4 \leq x \leq 0.7$), suggesting improved crystallinity and phase purity. The contrast in peak profiles between $x = 0$ and $x = 0.8$ highlights the structural evolution across the series and underscores the influence of Sr content on the microstructure and lattice order.

The SEM-EDAX analysis revealed non-uniform microstructures with agglomerates, and the average grain size was in the nanometer range. Furthermore, the elemental ratios ($\text{Ba}:\text{Ti} \approx 1:1$ and $\text{O} \approx 3x$) were close to the ideal stoichiometry. The substitution of Ba by Sr was also confirmed, as the increased Sr content corresponded well with the theoretical composition.

The dielectric characterization of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST_x) ceramics reveals a strong dependence on both strontium content and temperature. As Sr content increases, the

Curie temperature progressively decreases, indicating a suppression of ferroelectricity and a shift toward paraelectric behavior. For $0 \leq x \leq 0.4$, a ferroelectric phase is observed, whereas higher Sr levels ($x > 0.5$) result in stable paraelectric materials. Anomalies such as the absence of macroscopic ferroelectricity at $x = 0.3$, despite a perovskite structure, suggest relaxor behavior likely due to structural disorder and suppressed tetragonal distortion. Dielectric constant (ϵ') measurements across frequencies confirm good polarizability without high losses, particularly beneficial for applications like acoustic sensors and hydrophones. Dielectric loss (ϵ'') and loss tangent ($\tan\delta$) analyses further underscore the role of thermally activated processes, with higher losses at low frequencies and elevated temperatures due to space charge effects, while high-frequency losses remain minimal. Notably, the sample with $x = 0.8$ shows pronounced dielectric peaks, attributed to Maxwell–Wagner relaxation, suggesting synthesis sensitivity. Overall, Sr substitution in BaTiO_3 enables tunable dielectric properties, making BST_x a versatile system for both ferroelectric and paraelectric applications depending on composition.

6.3.4 Conclusions

In this study, the sol-gel reaction was utilized for the substitution of Ba with Sr on the BST_x materials in a range of x between 0 and 0.8. XRD analysis confirms that Sr^{2+} is successfully incorporated into the BaTiO_3 lattice, forming a solid solution across the $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ series. Increasing Sr content leads to peak shifts toward higher angles and improved crystallinity after sintering, especially at intermediate compositions ($0.4 \leq x \leq 0.7$), where secondary phases are minimized.

SEM micrographs showed nanostructured, non-uniform morphologies with agglomerates and near-ideal elemental ratios. Sr substitution for Ba was confirmed, with measured compositions matching theoretical values. EDAX analysis indicated nanoscale grain size. The samples were characterized for their dielectric properties in relation to the ratio of Ba substitution. In the range between $x = 0 < x < 0.8$, ferroelectric behavior was observed at Sr content below $x = 0.5$, with paraelectric behavior being exhibited when over this value. Above $x = 0.8$, the synthetic process cannot lead to

properly integrated Sr or adequate crystallinity. Thus, the synthetic process detailed herein is a tunable method for acquiring ferroelectric or paraelectric materials based on Sr-integrated BaTiO₃.

The dielectric properties of Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ ceramics are strongly influenced by Sr content and temperature. Increasing Sr leads to a gradual transition from ferroelectric to paraelectric behavior, with the Curie temperature shifting lower as x increases. Compositions with low Sr ($x \leq 0.4$) exhibit ferroelectric characteristics, while higher Sr content ($x > 0.5$) results in stable paraelectric phases. Anomalous behavior near $x = 0.3$ suggests relaxor-like characteristics due to structural disorder. Dielectric constant and loss measurements across frequencies highlight good polarization with low losses, particularly at higher frequencies, confirming the potential of BST_x ceramics for tunable dielectric and sensing applications.

Further work includes the use of the developed materials as sensing elements for vibration sensors that can also harvest energy due to the piezoelectric effect. As a result, the sensors would be energy independent, able to be placed in difficult to reach or even completely inaccessible places, such as ship hulls or building facades.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

- N. Motsi, G. Stamou, S. Angelopoulos, A. Ktena, and E. Hristoforou, “Development of a high sensitivity hydrophone at a spectrum range from 0.1 Hz to 100 kHz”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 372, p. 115338, 2024.
- N. Motsi, N. Siafakas, E. Hristoforou, “Synthesis of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ by sintering and sol-gel methods”, *Olympiad in Engineering Science – OES 2023*, Olympia, Greece, May 23-27, 2023.
- N. Motsi, N. Siafakas, and E. Hristoforou, “Synthesis of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ by Sintering and Sol–gel Methods,” in *Olympiad in Engineering Science*, Springer, 2023, pp. 402–411.
- N. Motsi, N. Siafakas, E. Hristoforou, “Barium Titanate Based Acoustic Sensing Elements”, *Twelfth Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials – JAPMED 2023*, BSU, Batumi, Georgia, July 17-20, 2023.