



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**

*Διηλεκτρική Φασματοσκοπία σε  
σύνθετα υλικά ομόκεντρων πολυστρωματικών φουλερένιων  
(Carbon Nano-Onions): πολυανιλίνης*

**ΛΟΓΟΘΕΤΗ ΑΔΑΜΑΝΤΙΑ**

Διπλωματική Εργασία

A.M : 1110200800093

Επιβλέπων

Παπαθανασίου Αντώνης, Επίκουρος Καθηγητής

**ΑΘΗΝΑ 2015**

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή .....	1
Μέρος Α' .....	2
Πρόλογος.....	2
1.Δομές Άνθρακα .....	2
1.1 Πολυστρωματικά Φουλερένια/ Carbon Nano-Onions .....	2
2.Πολυμερή.....	5
2.1 Αγωγή Πολυμερή .....	5
2.1.1 Μηχανισμοί αγωγιμότητας.....	5
2.2.2 Πολυανιλίνη .....	6
3.Διηλεκτρικά & Διηλεκτρική Φασματοσκοπία.....	10
3.1 Διηλεκτρικά .....	10
3.1.1 Πυκνωτές και διηλεκτρικά .....	10
3.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία .....	11
3.2.1 Χρόνος αποκατάστασης .....	12
3.2.2 Θερμοκρασία και χρόνος αποκατάστασης.....	14
4.Μηχανισμοί αγωγιμότητας στην διηλεκτρική συνάρτηση .....	15
4.1 Αγωγιμότητα.....	15
4.2 Πόλωση φορτίων χώρο .....	15
4.3 Θεωρία Διαφυγής (Percolation Theory).....	16
4.4 Αγωγιμότητα και Φαινόμενο Σύραγγος (Tunneling).....	16
4.5 Δίκτυα αγωγιμότητας και μεταπήδηση ηλεκτρονίων μέσω του Φαινομένου Σύραγγος .....	17
Μέρος Β' .....	18
Πρόλογος.....	18
1. Δοκίμιο .....	18
1.1 Carbon Nano-onions, polyaniline (CNO/PANI) .....	18
1.2 Carbon Nano-Onions, polyaniline ανεπτυγμένο σε υμένιο .....	22
2. Πειραματική διαδικασία & πειραματική διάταξη.....	23
3. Αποτελέσματα και Ανάλυση για το Carbon Nano-Onions, polyaniline.....	25
3.1 Συζήτηση- Συμπεράσματα.....	32
4. Αποτελέσματα και Ανάλυση για Carbon Nano-Onions, polyaniline ανεπτυγμένο σε υμένιο.....	38
4.1 Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	45
5.Εφαρμογές .....	48

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	49
Περίληψη.....	50

## Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιάσουμε, τα αποτελέσματα που εξάγαμε από την πειραματική μελέτη της συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού Carbon Nano-onions : πολυανιλίνης, μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε θερμοκρασίες 16K έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και συχνότητες από  $10^{-3}$  Hz έως  $10^6$  Hz, σε αναλογία 1:1 κατά βάρος, και θα αναφέρουμε πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές. Επιπλέον θα παρουσιάσουμε τις παρατηρήσεις μας ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και στο διηλεκτρικό μηχανισμό. Τα δεδομένα στη συνέχεια θα αναλυθούν και οι υψηλές τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς θα συσχετιστούν με την πολυστρωματική δομή των νανο-onions (CNOs), οι οποίες παρέχουν ένα σύστημα πολυστρωματικού πυκνωτή. Με την βοήθεια της παρούσας μελέτης καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των σύνθετων αυτών υλικών είναι ο δυϊσμός της υψηλής αγωγιμότητας και της υψηλής χωρητικότητας. Έχουν δηλαδή την δυνατότητα, αυτά τα σύνθετα υλικά, να παγιδεύουν φορτία, να τα συλλέγουν καθώς και να τα διοχετεύουν μέσω αγωγίμου δικτύου. Γι' αυτό και είναι κατάλληλα για ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών. Η λειτουργικότητάς τους και η δυνατότητάς τους να διαλύονται σε νερό έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, και γι' αυτό μελετάται το κατά πόσο θα μπορούσαν να δομήσουν οικολογικά, αλλά και βιοσυμβατά ηλεκτρόδια. Μένει να απαντηθεί το κατά πόσο ένα τέτοιο σύνθετο υλικό είναι μη τοξικό και λειτουργικό σε ένα βιοσύστημα.

# Μέρος Α'

## Πρόλογος

Στο πρώτο μέρος της εργασίας θα αναφερθούμε στη σύσταση των δοκιμίων, τα οποία μελετήσαμε στην πειραματική διαδικασία, ως προς τις φυσικές και στις χημικές τους ιδιότητες. Ακόμα θα παρουσιάσουμε τα θεωρητικά μοντέλα και την θεωρία πάνω στην οποία βασιστήκαμε για την μετάφραση της συμπεριφοράς των δοκιμίων.

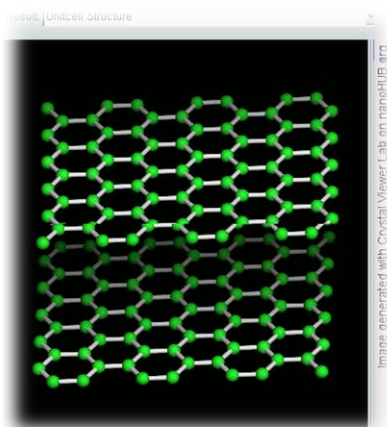
## 1. Δομές Άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ένα ξεχωριστό στοιχείο λόγω της ιδιαίτερης ικανότητάς του να διαμορφώνει μακριές αλυσίδες, με κύριο πυρήνα τα άτομα άνθρακα, δίνοντας την δυνατότητα για ανάπτυξη νέων υλικών μέσω πολυμερισμού, αλλά και μορφών ζωής.

Το 1985, πέρα από τα κλασικά αλλοτροπικά του άνθρακα, διαμάντι και γραφίτης, ανακαλύφθηκε ένα τρίτο, το **φουλερένιο**. Σύντομα την ίδια χρονιά βρέθηκαν κι άλλα αλλοτροπικά, όπως ο ανθρακικός νάνο-σωλήνας (Carbon Nano-tubes), το γραφένιο και μια ευρεία ποικιλία νανοδομών του άνθρακα, όπως nano-horns, nanotori, κ.α. [DHM 07]

### 1.1 Πολυστρωματικά Φουλερένια/ Carbon Nano-Onions

Το CNO αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το 1992 μαζί με τα carbon Nano-tubes. Κατά το 1992, η Daniel Ugarte ρίχνοντας μια δέσμη ηλεκτρονίων πάνω σε ένα δοκίμιο ακατέργαστου άνθρακα διέγειρε τα άτομα του πλέγματος και παρατήρησε ότι ο άμορφος άνθρακας άρχισε να στρογγυλεύει και ύστερα από κάποιο χρόνο διαμόρφωσε ένα οπίον. Αυτό συνέβη ώστε να περιοριστεί η επιφανειακή ενέργεια της καινούργιας κορυφής που

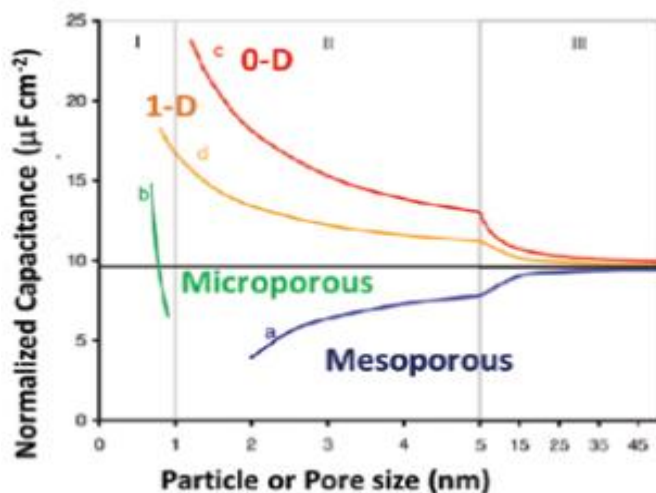


δημιουργήθηκε στην επίπεδη μορφή του άνθρακα. Η δομή των CNOs αποτελείται από ένα κενό σφαιρικό φουλερένιο στον πυρήνα, ο οποίος περιβάλλεται από ομόκεντρα σφαιρικά στρώματα γραφενίου. Οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου είναι γύρω στα 0.34 nm και η διάμετρος είναι 5-6 nm. Τα ακατέργαστα CNOs είναι αδιάλυτα σε προτικά και απροτικά διαλύματα. Το CNO μπορεί να γίνει υδατοδιαλυτό, με αποτέλεσμα να μπορούμε να έχουμε βιοσυμβατότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα αλλοτροπικά του άνθρακα, διότι παρέχει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια.

Εικόνα 1: Επίπεδο άμορφου άνθρακα

Τα Carbon Nano-Onions βρίσκουν εφαρμογή ως ηλεκτρικοί πυκνωτές με δυο στρώματα [Electrical Double Layer Capacitor (EDLC)] ή αλλιώς αποκαλούμενοι, ως υπερπυκνωτές. Οι υπερπυκνωτές είναι συσκευές που αποθηκεύουν μη-φαρανταϊκή ηλεκτρική ενέργεια, λόγω των ηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων. Αυτή η αποθήκη ενέργειας δημιουργείται λόγω του πορώδους ενεργού άνθρακα, που έχει ως αποτέλεσμα μια μεγάλη επιφάνεια μεταξύ των ηλεκτρολυτών και των ηλεκτροδίων άνθρακα. Σ' έναν τυπικό πυκνωτή οι μετρήσεις μας τοποθετούνται μεταξύ  $\mu\text{F}$  και  $\text{pF}$ , ενώ σε έναν τυπικό υπερπυκνωτή μπορούμε να έχουμε μέτρηση πάνω από 5000 F. Υλικά που συνιστούν υπερπυκνωτές είναι από μικροπορώδη (με διάμετρο πόρων  $d < 20 \text{ \AA}$ ) έως μεσοπορώδη ( $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$ ) και υλικά που η δομή τους βρίσκονται σε μια ή και δυο διαστάσεις. Παρ' όλα αυτά, το 0-D (κβαντικές τελείες) carbon onion μπορεί να υπερκεράσει τέτοια υλικά ως προς την χωρητικότητα ανά περιοχή.

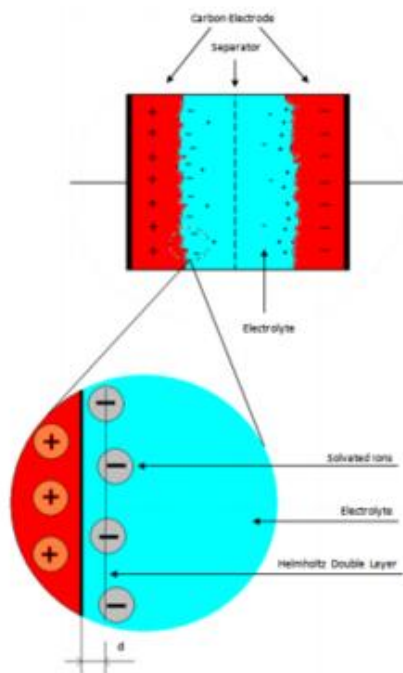
Συγκεκριμένα στην Εικόνα 2, φαίνεται η κανονικοποιημένη χωρητικότητα για τις διάφορες διαστάσεις και τύπους υλικών, συναρτήσει του μεγέθους τους:



Εικόνα 2: Κανονικοποιημένη χωρητικότητα για διαφορετικές διαστάσεις και τύπους υλικών, ως προς το μέγεθος του υλικού

Τα Carbon Nano Onions έκαναν την εμφάνισή τους ως υλικά για υπερπυκνωτές, το 2006 με 2007, και για τους υδατικούς, αλλά και για τους οργανικούς διαλύτες. Το 2010, κατασκευάστηκε το carbon onion micro-supercapacitor, το οποίο συγκρίθηκε με άλλα συστήματα της ίδιας κλίμακας. Στο micro-supercapacitor χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια τύπου φουλερενίων [Onion Like Carbon (OLC)], τα οποία μπόρεσαν να λειτουργήσουν σε ρυθμούς της τάξης των 100 V/s, πολύ πιο γρήγορα από τα συμβατά EDLCs τα οποία λειτουργούν σε ρυθμούς της τάξης του 1 V/s. [MY 13]

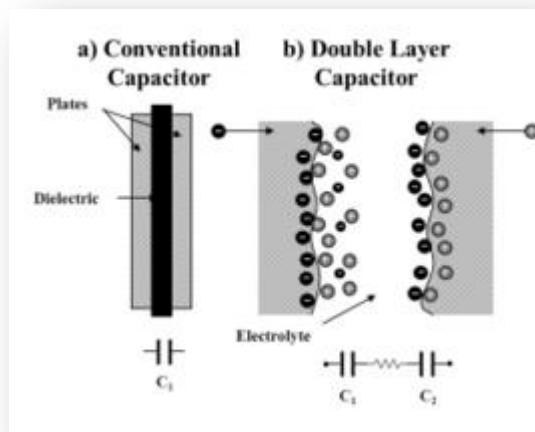
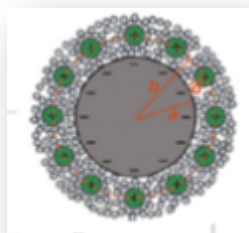
Συγκεκριμένα, ένας τέτοιος υπερπυκνωτής φτιαγμένος από δυο ηλεκτρόδια τα οποία φέρουν ανάμεσά τους έναν διαχωριστή λειτουργεί ως αγωγός ιόντων και μονωτής ηλεκτρονίων. Όταν εφαρμόζεται τάση στα ηλεκτρόδια, τα ιόντα αρχίζουν να μετακινούνται προς το ηλεκτρόδιο με αντίθετη πολικότητα, δημιουργώντας έτσι δύο στρώματα αντίθετης πολικότητας, από κει μάλιστα προέρχεται και η ονομασία double-layer capacitor. Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα ηλεκτρόδια είναι φτιαγμένα από φύλλα αλουμινίου.



Εικόνα 3: Απεικόνιση ενός Double-layer capacitor και η κατανομή των φορέων στο χώρο.

Συνεπώς ένας υπερπυκνωτής είναι μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας που παρουσιάζει υψηλή δυναμική, μεγάλη χωρική ενέργεια με αποτέλεσμα να συνιστά ένα ενδιαφέρον εργαλείο για βιομηχανικές αλλά και για ευρύτερες εφαρμογές. [PAR 13]

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται συμβατοί πυκνωτές και υπερπυκνωτές



Εικόνα 4 : Αριστερά: Onion Like Carbon supercapacitor, Δεξιά: α) Συμβατός πυκνωτής, β) υπερπυκνωτής

## 2. Πολυμερή

Τα πολυμερή, τα κοινώς λεγόμενα πλαστικά, έχουν κατά κάποιο τρόπο αντίθετες ιδιότητες από αυτές του μετάλλου και κυρίως, δεν είναι ηλεκτρικά αγώγιμα. Γι' αυτό και χρησιμοποιούνται σαν μονωτές σε διάφορες εφαρμογές, παραδείγματος χάριν εξωτερική κάλυψη καλωδίων.

Το 2000 μια ομάδα επιστημόνων, οι καθηγητές Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid και Hideki Shirakawa, τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Χημείας για την ανακάλυψη της πολυακετυλίνης, ενός ηλεκτρικά αγώγιμου πολυμερούς.

### 2.1 Αγωγή Πολυμερή

Τα αγώγιμα πολυμερή διατάσσονται σε μεγάλες αλυσίδες, οι οποίες αποτελούνται από όμοιους κρίκους. Το 1973 οι Walatka, Labes και Pelstein ανακάλυψαν ότι το ανόργανο πολυμερές polysulfur nitride  $(SN)_x$  εμφανίζει μεταλλική αγωγιμότητα, με τιμή ειδικής αγωγιμότητας  $10^3$  S/cm, για θερμοκρασίες δωματίου και το 1977 ανακαλύφθηκε ότι σε θερμοκρασία μικρότερη των 0.3 K το παραπάνω πολυμερές γίνεται υπεραγώγιμο. Ο μεταλλικός χαρακτήρας του  $(SN)_x$  συνδέεται με την ύπαρξη ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου ανά μονάδα SN, το οποίο μπορεί να μετακινείται κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς. Το 1976-77 παρατηρήθηκε πως οξειδώνοντας το πολυμερές  $(SN)_x$  με Br αυξανόταν κατά μια τάξη η τιμή της ειδικής αγωγιμότητάς του. [HMS 00][SV 98]

#### 2.1.1 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Ένα πολυμερές γίνεται αγώγιμο, είτε λόγω των ενεργειακών δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ των μοριακών τροχιακών, είτε λόγω προσμίξεων. Στη συνέχεια, αναφέρονται περιληπτικά και δύο τρόποι και πώς λειτουργούν.

- Μοριακά τροχιακά: Στην περίπτωση των αγώγιμων πολυμερών το άτομο του άνθρακα με τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση, δηλαδή έχει ένα s- και τρία p- ηλεκτρόνια, αντί των 2s και 2p ηλεκτρονίων, όπως στη θεμελιώδη κατάσταση. Οι δεσμοί είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους, παρά το τι θα περιμέναμε, λόγω της δημιουργίας υβριδικών τροχιακών. Δηλαδή μερικά τροχιακά που δε διαφέρουν σημαντικά ως προς την ενέργεια, συντίθεται και σχηματίζουν υβριδικά τροχιακά. Ένα είδος υβριδισμού, απαραίτητο για την κατανόηση των ιδιοτήτων των αγώγιμων πολυμερών, είναι ο  $sp^2$ , στον οποίο συμμετέχουν τα δυο από τα τρία p- τροχιακά και το ένα s και οδηγούν σε επίπεδη διάταξη των ηλεκτρονικών νεφών. Το τρίτο τροχιακό, το  $p_z$  παραμένει αμετάβλητο. Δημιουργείται δηλαδή ένα μακρομόριο στο οποίο υπάρχουν τρεις κορεσμένοι σ-δεσμοί (στον κάθε σ-δεσμό συμμετέχουν δυο ηλεκτρόνια), αυτοί του  $sp^2$  υβριδικού τροχιακού, ενώ τα  $p_z$  τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα σχηματίζουν π-δεσμούς κάθετα στο επίπεδο της αλυσίδας, οι οποίοι είναι ακόρεστοι, καθώς περιέχουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο από τα δυο που θα μπορούσαν. Έτσι δημιουργείται



διπλός δεσμός, δηλαδή συνύπαρξη σ- και π- δεσμού ανάμεσα στα άτομα άνθρακα. Το ηλεκτρόνιο του τροχιακού  $p_z$ , το οποίο λαμβάνει μέρος στον π-δεσμό έχει την δυνατότητα να μετακινείται από το ένα άτομο στο άλλο, εφόσον τα π-τροχιακά δεν είναι πλήρη. Πολυμερή τα οποία περιλαμβάνουν π-ηλεκτρονικές καταστάσεις μη εντοπισμένες κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς ονομάζονται «συζυγή» και είναι δυνατόν με προσθήκη προσμίξεων να εμφανίσουν ηλεκτρική αγωγιμότητα.

- **Προσμίξεις:** Βασική διαφορά ανάμεσα στην προσθήκη προσμίξεων σε έναν ημιαγωγό και σε ένα πολυμερές είναι η εξής. Στην περίπτωση ενός ημιαγωγού έχουμε αντικατάσταση ατόμων του πλέγματος του ημιαγωγού με άλλα (προσμίξεις), τα οποία έχουν διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους. Αντίθετα, σε ένα πολυμερές οι προσμίξεις δεν παίρνουν μέρος στη δομή της αλυσίδας, αλλά δρουν σαν οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα, αποσπώντας ή προσφέροντας ηλεκτρόνια στην αλυσίδα του. Επομένως, η προσθήκη προσμίξεων σε ένα πολυμερές είναι μια οξειδοαναγωγική διαδικασία. Η οξείδωση της αλυσίδας αντιστοιχεί σε προσθήκη προσμίξεων p-τύπου, ενώ η αναγωγή σε πρόσμιξη n-τύπου. Με αυτόν τον τρόπο το αρχικά μονωτικό ουδέτερο πολυμερές μετατρέπεται σε ένα σύστημα ιόντων. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω, καταλήγουμε στο ότι τα συζυγή πολυμερή (πολυμερή, τα οποία περιλαμβάνουν π-τροχιακά μη εντοπισμένα κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς) με τους ακόρεστους π-δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας γίνονται αγώγιμα, διότι τα ηλεκτρόνια των δεσμών αυτών εύκολα αποσπώνται ή προστίθενται σχηματίζοντας ένα πολυμερές ιόν, χωρίς να επηρεάζονται σχεδόν καθόλου οι κορεσμένοι σ-δεσμοί, οι οποίοι συγκρατούν το πολυμερές και είναι υπεύθυνοι για τις μηχανικές του ιδιότητες.

### 2.2.2 Πολυανιλίνη

Πολυανιλίνη είναι μια ομάδα πολυμερών στην οποία περιέχονται  $\gamma$  ανηγμένες και (1- $\gamma$ ) οξειδωμένες μονάδες. Το  $\gamma$  μπορεί να πάρει τιμές από 0 έως 1. Για την τιμή  $\gamma=1$  έχουμε εντελώς ανηγμένο υλικό, το οποίο ονομάζεται λευκοεμεραλδίνη. Για  $\gamma=0.5$  έχουμε υλικό κατά το ήμισυ ανηγμένο που ονομάζεται εμεραλδίνη και τέλος για  $\gamma=0$  έχουμε εντελώς οξειδωμένο υλικό που ονομάζεται περνιγρανιλίνη. Κατά την οξειδοαναγωγική διαδικασία έχουμε αλλαγή χρώματος από κίτρινο σε πράσινο και από πράσινο σε μπλε και αντίστροφα.

Η πράσινη πρωτονιασμένη εμεραλδίνη έχει ημιαγωγίμο χαρακτήρα με την αγωγιμότητα να κυμαίνεται από  $8.4$  έως  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ , η οποία εξαρτάται από την μέθοδο πολυμερισμού και τις συνθήκες προετοιμασίας του υλικού.

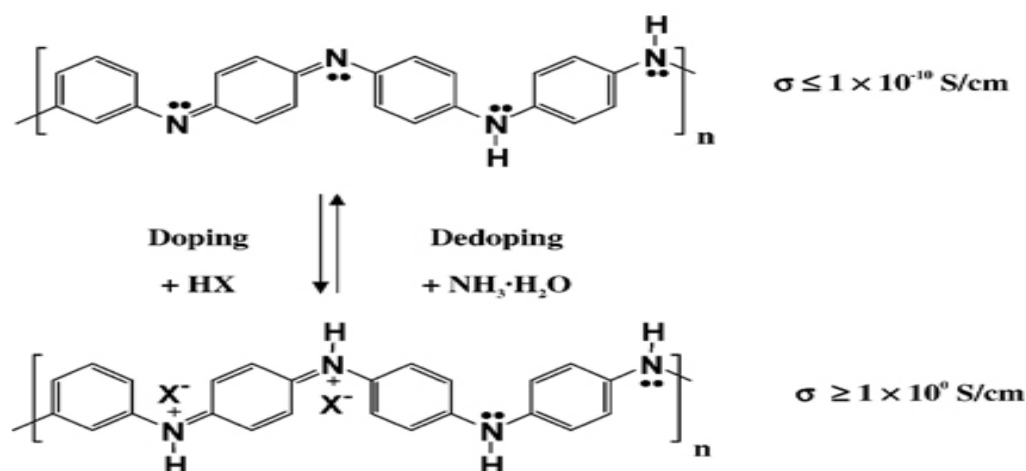
Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα της πολυανιλίνης οφείλεται στην παρουσία δομής «τροποποιημένων κουινονικών διμινικών ομάδων» (modified quinone diimine), (semiquinone πολαρόνιο) στην οποία δομή μπορούν και αλλάζουν θέση τα π ηλεκτρόνια. [PMP 12]

Η πολυανιλίνη προσέλκυσε το επιστημονικό ενδιαφέρον διότι εμφανίζει σταθερότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές. Επιπλέον είναι το μόνο αγώγιμο πολυμερές τύπου A-B, δηλαδή η σπονδυλική στήλη του πολυμερούς δεν αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα, αλλά παρεμβάλλονται σε τακτά διαστήματα

άτομα αζώτου. Τα τελευταία είναι υπεύθυνα για την αγωγιμότητα των π-ηλεκτρονίων του πολυμερούς. Ένα άλλο μοναδικό χαρακτηριστικό της πολυανιλίνης είναι ότι δεν οφείλει την αγωγιμότητα της σε απόσπαση ή προσθήκη π-ηλεκτρονίων από οξειδωτικές ή αναγωγικές προσμίξεις που παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες, αλλά η πολυανιλίνη γίνεται αγωγή χωρίς μεταβολή του αριθμού των π-ηλεκτρονίων της.

Εάν πάνω σε εμεραλδίνη επιδράσει ένα πρωτονικό οξύ (HX), η ειδική αγωγιμότητα του πολυμερούς αυξάνεται κατά 9 ή 10 τάξεις μεγέθους, δηλαδή φτάνει τιμές 1-5 S/cm. Ο βαθμός πρωτονίωσης του πολυμερούς μπορεί να αυξομειωθεί με ανάλογη αυξομείωση του pH του διαλύματος .

Παρακάτω απεικονίζεται η πρωτονίωση εμεραλδίνης, όταν επιδρά διάλυμα HX.



Εικόνα 5: Αλυσίδα πολυανιλίνης και ο εμπλουτισμός με πρωτονικό οξύ. Στο πλάι διακρίνονται οι τιμές της ειδικής αγωγιμότητας.

Μετρήσεις από ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) δείχνουν ότι κατά την πρωτονίωση θετικό φορτίο μεταφέρεται στο άζωτο και όχι στον άνθρακα. Το θετικό αυτό φορτίο οφείλεται σε H<sup>+</sup> (πρωτόνια) και η ηλεκτρική ουδετερότητα εξασφαλίζεται από την ύπαρξη του X<sup>-</sup> κοντά στα πρωτονιωμένα άτομα αζώτου. Είναι φανερό ότι στην παραπάνω διαδικασία δεν μεταβάλλεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων της αλυσίδας του πολυμερούς. Ο βαθμός πρωτονίωσης παίζει ρόλο ανάλογο με εκείνο της προσθήκης προσμίξεων σε άλλα αγωγιμα πολυμερή, ενώ το ποσοστό οξειδωμένων μονάδων που φέρει (εφόσον αυτές μόνο πρωτονιώνονται), προσδιορίζει το πόσο εκτεταμένη μπορεί να είναι η πρωτονίωση.

Η πρωτονίωση της πολυανιλίνης προκαλεί αύξηση της ειδικής αγωγιμότητας, διότι με αυτήν την διαδικασία σχηματίζονται φορείς, τα λεγόμενα πολάρνια. Ο τρόπος με τον οποίο είναι αναπτυγμένα τα πολάρνια μέσα στην ενεργειακή ζώνη της πολυανιλίνης ,την κάνει «πολαρονικό μέταλλο», δηλαδή οι φορείς αγωγιμότητας μπορούν και κινούνται κατά μήκος της αλυσίδας χωρίς κάποια ενέργεια ενεργοποίησης.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα Pauli αυξάνεται γραμμικά με το βαθμό πρωτονίωσης της πολυανιλίνης. Το γεγονός αυτό ερμηνεύτηκε με την παραδοχή ότι ακόμα και πολύ μικρή πρωτονίωση σχηματίζονται μερικές εντελώς πρωτονιωμένες τρισδιάστατες «μεταλλικές νησίδες» μέσα σε ένα υπόστρωμα μη πρωτονιωμένου μονωτικού πολυμερούς. Έτσι η αγώγιμη πολυανιλίνη αποκτά με την πρωτονίωση δομή κοκκώδους μετάλλου. Αυξανόμενου του βαθμού πρωτονίωσης οι νησίδες αυξάνουν σε μέγεθος, ενώ παράλληλα σχηματίζονται καινούργιες νησίδες. Ακόμη και για υψηλά επίπεδα πρωτονίωσης, όπου οι νησίδες με μεταλλική αγωγιμότητα αρχίζουν και εφάπτονται μεταξύ τους, το υλικό συνολικά δεν συμπεριφέρεται σαν μέταλλο, διότι οι νησίδες περιβάλλονται από μονωτικές παραλίες που αποτελούνται από συσσωματωμένες  $-N^+H_2-$  θέσεις και ποικίλες ατέλειες δομής, οι οποίες δρουν σαν φραγμοί στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για να περάσει κάποιο ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας από ένα τέτοιο φραγμό χρειάζεται κάποια ενέργεια ενεργοποίησης.

Η ειδική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας ακολουθεί την εξίσωση.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.1)$$

Μια τέτοια συμπεριφορά χαρακτηρίζει έντονα διαταραγμένα συστήματα στα οποία η αγωγιμότητα πραγματοποιείται με άλματα των φορέων μεταξύ εντοπισμένων καταστάσεων. Για συντελεστή  $\alpha=1/2$  προβλέπεται πως έχουμε variable range hopping (άλματα μεταβλητού βεληνεκούς) σε μια διάσταση, άλματα μεταξύ καταστάσεων που διαχωρίζονται από ένα χάσμα, το οποίο δημιουργείται από την άπωση Coulomb μεταξύ των φορέων ή τη μετάβαση με την βοήθεια του φαινομένου σύραγγος από την μια αγώγιμη περιοχή στην άλλη, μέσα σε ένα σύστημα δομής «κοκκώδους μετάλλου», όπου αγώγιμες περιοχές βρίσκονται βυθισμένες σε ένα μονωτικό υπόστρωμα (variable).

Η θερμοηλεκτρική τάση, όπως θα δούμε και από τα πειραματικά αποτελέσματα, ακολουθεί την σχέση.

$$S = AT + B + \frac{C}{T} \quad (2.2)$$

Ο πρώτος όρος υπονοεί τη συμπεριφορά του μετάλλου και μειώνεται με τη γήρανση του πολυμερούς και οφείλεται στους αγώγιμους κόκκους της πολυανιλίνης. Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος μαζί υπονοούν τη θερμοηλεκτρική ισχύ άμορφου ημιαγωγού, στον οποίο η αγωγιμότητα πραγματοποιείται με άλματα των φορέων μεταξύ εντοπισμένων καταστάσεων που βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Μελέτη της επιφάνειας υμενίων αγώγιμης πολυανιλίνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης- σήραγγας αποκάλυψαν την ύπαρξη περιοχών μεταλλικής αγωγιμότητας διαστάσεων 200-300 Å.

Συνοψίζοντας, υπό την επίδραση οξέος HX πάνω σε καθαρή πολυανιλίνη (μονωτικό υλικό), τα άτομα του αζώτου στα οποία υπάρχει διπλός δεσμός, προστίθενται  $H^+$  (πρωτονίωση) και το πολυμερές γίνεται αγώγιμο. Αυτή η διαδικασία χαρακτηρίζεται σαν «πρωτογενής προσθήκη πρόσμιξης» (primary doping) και έχει σαν αποτέλεσμα αγωγιμότητα, που κυμαίνεται στην περιοχή από 2 μέχρι 5 S/cm.

Το 1993 βρέθηκε ότι το αγώγιμο πολυμερές μπορούσε να γίνει διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Το γεγονός αυτό κάνει εύκολη την παρασκευή υμενίων αγώγιμης πολυανιλίνης. Η

τελική ειδική αγωγιμότητα εξαρτάται έντονα από τον οργανικό διαλύτη. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στην απομάκρυνση των αρνητικών ιόντων από την γειτονία των θετικά φορτισμένων αλυσίδων του πολυμερούς, τα οποία αρνητικά ιόντα έλκουν τα θετικά πολαρόνια και δεν τα αφήνουν να κινηθούν με ευκολία.

Η απομάκρυνση των αρνητικών ιόντων βελτιώνει την ευθυγράμμιση των αλυσίδων του πολυμερούς μετατρέποντάς την από συσπειρωμένη σε εκτεταμένη. Η ευθυγράμμιση των αλυσίδων μειώνει τις ατέλειες που οφείλονται στη συστροφή των αρωματικών δακτυλίων και η κατά μισό γεμάτη με ηλεκτρόνια πολαρονική ζώνη διευρύνεται. Επί πλέον παρατηρείται και βελτίωση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Η διαδικασία απομάκρυνσης των αρνητικών ιόντων, εκτός των αλλαγών στη δομή, βελτιώνει σημαντικά και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του πολυμερούς και ονομάζεται «δευτερογενής προσθήκη πρόσμιξης».[SV 98][HMS 00]

Ο κύριος λόγος για τον οποίο υπήρξε ενδιαφέρον για την χρήση των πολυμερών ήταν το χαμηλό κόστος και η ευκολία κατασκευής. Για παράδειγμα οι δίοδοι που εκπέμπουν φως και τα μικροκυκλώματα μπορούν να κατασκευαστούν με απλή εφαρμογή τεχνικών ενός εκτυπωτή με μελάνι.

Συγκεκριμένα η εμπλουτισμένη πολυανιλίνη χρησιμοποιείται ως αγωγός και για ηλεκτρομαγνητική θωράκιση ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Επίσης κατασκευάζεται και ως ανασταλτικός παράγοντας της διάβρωσης.

Άλλες πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν τους υπερπυκνωτές και τους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές.

Επίσης η πολυανιλίνη σαν αποτέλεσμα της οξειδωσης και της πρωτονίωσης της έχει ένα ευρύ φάσμα χρωμάτων, αυτή η ιδιότητα της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή π.χ των «έξυπνων» τζαμιών, τα οποία απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον έχουν πλεονέκτημα έναντι των υγρών κρυστάλλων, διότι τα πολυμερή μπορούν να κατασκευαστούν σε μεγάλα φύλλα και σε μεγάλη γκάμα οπτικών γωνιών. [HMS 00]

### 3. Διηλεκτρικά & Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

#### 3.1 Διηλεκτρικά

Τα διηλεκτρικά υλικά (μονωτές) αποτελούν μια από τις τρεις μεγάλες κατηγορίες υλικών ως προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων τους είναι ισχυρά δεσμευμένα σε αυτά και κατά συνέπεια τα διηλεκτρικά δεν έχουν στη φυσική τους κατάσταση ελεύθερα κινούμενα ηλεκτρόνια. Κατά τις διαδικασίες φόρτισής του, το φορτίο κατανέμεται τόσο στην επιφάνεια όσο και στον υπόλοιπο όγκο. Γενικά τα διηλεκτρικά δεν επιτρέπουν την διέλευση φορτίου μέσα από τον όγκο τους. Επιπλέον τα μόρια των διηλεκτρικών είναι δυνατόν να εμφανίζουν ή όχι μόνιμες διπολικές ροπές (πολικά και μη πολικά μόρια αντίστοιχα).

Παραδείγματος χάριν, σε ένα οξύ όπως το HCl το μοναδικό ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου βρίσκεται τον περισσότερο χρόνο κινούμενο πιο κοντά στο άτομο του Cl. Έτσι τα κέντρα του θετικού και αρνητικού φορτίου του μορίου δεν συμπίπτουν και το μόριο παρουσιάζει μόνιμη διπολική ροπή που κατευθύνεται από το άτομο του Cl στο άτομο του H.

Στα διηλεκτρικά με πολικά μόρια (HCl) οι προσανατολισμοί των διπολικών ροπών των μορίων είναι τυχαίοι. Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τα μακροσκοπικά αυτά δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα προς τις δυναμικές γραμμές του. Ο προσανατολισμός εξαρτάται από την δομή των μορίων και την μόνιμη διπολική ροπή, από την ένταση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος που τείνει να αποπροσανατολίσει τα δίπολα επαναφέροντας την τυχαιότητα στον προσανατολισμό τους. Το υλικό πλέον καθίσταται ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο.

##### 3.1.1 Πυκνωτές και διηλεκτρικά

Σε έναν επίπεδο πυκνωτή με οπλισμούς επιφάνειας A και φορτίου Q που κατανέμεται σε αυτούς με σταθερή επιφανειακή πυκνότητα στο ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των οπλισμών έχει ένταση μέτρου

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{Q}{\epsilon_0 A} \quad (3.1)$$

Και διαφορά δυναμικού:

$$V_0 = E_0 d \quad (3.2)$$

Η χωρητικότητα δίνεται από την σχέση:

$$C_0 = \frac{Q}{V_0} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (3.3)$$

Στην περίπτωση που εισαγάγουμε ένα γραμμικό ομογενές διηλεκτρικό υλικό ανάμεσα στους οπλισμούς με σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  και όπως έχουμε αναφέρει υπό την επίδραση ενός αρχικά εξωτερικού πεδίου, τα μόρια του διηλεκτρικού υλικού πολώνονται παράλληλα. Λόγω της πόλωσης του διηλεκτρικού αναπτύσσεται ένα νέο ηλεκτρικό πεδίο

στο χώρο μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή που έχει αντίθετη φορά από το αρχικό εξωτερικό πεδίο  $\vec{E}_0$  και το συμβολίζουμε ως  $\vec{E}_i$ . Το πεδίο αυτό του πολωμένου διηλεκτρικού οφείλεται τελικά μόνο στα επιφανειακά φορτία πολώσεως στις δυο επιφάνειες του, δεδομένου ότι το εσωτερικά χωρικό φορτίο πολώσεως είναι αθροιστικά μηδέν.

Σύμφωνα με τον νόμο του Gauss θα υπολογίσουμε το συνολικό πεδίο που περικλείει τόσο το φορτίο του οπλισμού, όσο και το επιφανειακό φορτίο πολώσεως του διηλεκτρικού. Το επιφανειακό φορτίο πολώσεως του διηλεκτρικού είναι δέσμιο φορτίο. Οπότε

$$\oint_{\text{κλειστή επιφάνεια}} \vec{D} \cdot d\vec{A} = Q \quad (3.4)$$

Καταλήγουμε στο ότι

$$\vec{D} = \sigma \hat{i} \quad (3.5)$$

Και αφού το διηλεκτρικό είναι γραμμικό και ομογενές έχουμε

$$\vec{E} = \frac{\vec{D}}{\epsilon} = \frac{\sigma \hat{i}}{\epsilon} = \frac{\vec{E}_0}{\epsilon_r} \quad (3.6)$$

Παρατηρούμε ότι με την εισαγωγή του διηλεκτρικού το πεδίο μειώθηκε κατά  $\epsilon_r$  φορές. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των οπλισμών γίνεται

$$V = \int_0^d \vec{E} \cdot d\vec{l} = \frac{\int_0^d \vec{E}_0 \cdot d\vec{l}}{\epsilon_r} = \frac{E_0}{\epsilon_r} \int_0^d dl = \frac{V_0}{\epsilon_r} \quad (3.7)$$

Αντίστοιχα με το πεδίο μειώνεται και το δυναμικό. Τέλος, δεδομένου ότι το φορτίο δεν μεταβάλλεται η χωρητικότητα θα είναι

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \frac{\epsilon_0 A}{d} = \epsilon \frac{A}{d} \quad (3.8)$$

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα αυξάνεται κατά  $\epsilon_r$  με την εισαγωγή του διηλεκτρικού. Επίσης παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα εξαρτάται από την σχετική διηλεκτρική σταθερά.

### 3.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Στην διηλεκτρική πόλωση του νανοσύνθετου υλικού μπορούν να συνεισφέρουν μηχανισμοί όπως ηλεκτρονική πόλωση, η ατομική ή ιοντική πόλωση, πόλωση προσανατολισμού, ή πόλωση λόγω των φορτίων χώρου (αγωγιμότητα και παγίδευση φορτίων).

Εξετάζοντας την συμπεριφορά του CNO/PANI σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, θα εξάγουμε αποτελέσματα που σχετίζονται με την αποθήκευση ενέργειας και μεταφοράς φορτίου. Καθώς και την συσχέτιση με το στατικό ηλεκτρικό πεδίο, προκειμένου να ελέγξουμε τον χρόνο επαναφοράς των φορτισμένων σωματιδίων στο φαινόμενο της πόλωσης. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το μηχανισμό της κίνησης, τη μοριακή δομή και την θερμοκρασία. Η πόλωση λοιπόν ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση και ως συνέπεια υπάρχει απώλεια ενέργειας.

Το εναλλασσόμενο πεδίο είναι  $E^*(t) = E_0 e^{i\omega t}$  και συνεπώς η ηλεκτρική μετατόπιση θα είναι  $D^*(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta)}$  και σε αντιστοιχία με την σχέση  $D = \epsilon_0 \epsilon_s E$  συνεπώς

$$D^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) E^*(t) \quad (3.9)$$

Όπου  $\epsilon^*(\omega)$  είναι η μιγαδική σχετική διηλεκτρική σταθερά που μπορεί να γραφτεί

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.10)$$

το πραγματικό μέρος της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon'(\omega)$  σχετίζεται με την αποθήκευση της ενέργειας, ενώ το φανταστικό  $\epsilon''(\omega)$  με την απώλεια ενέργειας. Οι δυο διηλεκτρικές σταθερές δεν είναι ανεξάρτητες, αλλά σχετίζονται με τις σχέσεις Kramers-Kronig.

Γενικά η διηλεκτρική σταθερά εξαρτάται από την συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγής του πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης από αυτούς που αναφέραμε πιο πάνω (ατομική, ιοντική, ηλεκτρονική) προλαβαίνει ή όχι να ακολουθήσει το πεδίο. Μπορούμε να πούμε ότι το  $\epsilon'(\omega)$  αυξάνει με την ποσότητα των δίπολων που προσανατολίστηκαν ή των φορτίων που μετακινήθηκαν ή των ιόντων που απομακρύνθηκαν. Ενώ το  $\epsilon''(\omega)$  περιμένουμε να μεγιστοποιείται στην περιοχή συχνοτήτων όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης των μόνιμων μοριακών δίπολων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου, οπότε έχουμε μέγιστη απορρόφηση ενέργειας λόγω του συγκεκριμένου μηχανισμού και μετατροπής της σε θερμότητα.

### 3.2.1 Χρόνος αποκατάστασης

#### 3.2.1 α Εξισώσεις Debye

Όταν έχουμε ένα υλικό μέσα σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο, η μεταβολή της πόλωσης ως προς τον χρόνο, γράφεται

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (3.11)$$

Όπου  $P_s$  είναι η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και  $\tau$  ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται μετά την απομάκρυνση του πεδίου για να μειωθεί η πόλωση στο  $1/\tau$  της τιμής ισορροπίας του. Η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να γραφεί ως άθροισμα των συνεισφορών της πόλωσης προσανατολισμού (διπολική), της ατομικής και της ηλεκτρονικής. Επίσης θεωρούμε ότι στις συχνότητες που εξετάζουμε η ατομική και η ηλεκτρονική πόλωση ακολουθούν χωρίς καθυστέρηση το πεδίο, ενώ αντίθετα η διπολική καθυστερεί. Για την σχετική διηλεκτρική σταθερά έχουμε

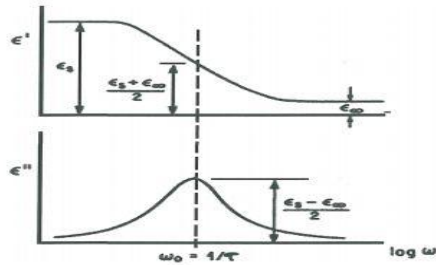
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (3.12)$$

όπου  $\epsilon_\infty$  η διηλεκτρική σταθερά σε πολύ μεγάλες συχνότητες δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση. Το  $\Delta\epsilon$  είναι η συνεισφορά του συγκεκριμένου μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_s$ .

Οι εξισώσεις Debye για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος προκύπτουν ως εξής

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.13)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (3.14)$$



Εικόνα 6: Κατανομές φανταστικού και πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς

παραπάνω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της διηλεκτρικής σταθεράς για ένα μηχανισμό Debye του φανταστικού και του πραγματικού μέρους. [ΓΧ 04]

Όπως βλέπουμε στα σχήματα σε μια περιοχή συχνοτήτων γύρω από την τιμή  $\omega_0 = 1/\tau$ , έχουμε:

Μια κορυφή στο  $\varepsilon''$ . αυτό συμβαίνει γιατί μεγιστοποιούνται οι απώλειες ενέργειας, διότι οι συχνότητες  $\omega$  και  $1/\tau$  γίνονται συγκρίσιμες. Το μέγιστο της κορυφής βρίσκεται στη συχνότητα  $\omega_{\max} = 1/\tau$ .

Ένα σκαλοπάτι στο  $\varepsilon'$ . αυτό συμβαίνει διότι σε συχνότητες πολύ μικρότερες από  $\omega_{\max}$  τα δίπολα δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του πεδίου, ενώ σε πολύ μεγαλύτερες δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν το πεδίο και δεν κινούνται, άρα δεν συμμετέχουν στην πόλωση. Έτσι σε μικρότερες συχνότητες είναι  $\varepsilon' = \varepsilon_s$  ενώ σε μεγάλες  $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$

Η ποσότητα  $\Delta\varepsilon$  είναι ανάλογη του εμβαδού κάτω από την κορυφή του  $\varepsilon''(\omega)$  και αναφέρεται ως ένταση του μηχανισμού.

Πολλές φορές οι κορυφές που δημιουργούνται λόγω των μηχανισμών αποκατάστασης δεν ακολουθούν το ιδανικό μοντέλο που περιγράψαμε γι' αυτό τον λόγο θα παραθέσουμε κάποια άλλα συστήματα κατανομής του χρόνου αποκατάστασης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν θεωρήσουμε ότι ο μηχανισμός δεν έχει έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, αλλά περιγράφεται από μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης. Οι εξισώσεις αυτές έχουν δημιουργηθεί εμπειρικά.

Για την περιγραφή έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις, μερικές είναι



### 3.2.1 β K. S. Cole & R. H. Cole

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.15)$$

Όπου  $\tau_0$  ο χρόνος αποκατάστασης και  $\alpha$  μια παράμετρος με τιμές  $0 \leq \alpha < 1$ . Η παραπάνω σχέση για  $\alpha=0$  είναι ίδια με την εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης είναι συμμετρική γύρω από το  $\tau_0$ .

### 3.2.1 γ R. H. Cole & D.W. Davidson

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (3.16)$$

Όπου  $\beta$  είναι μια παράμετρος με τιμές  $0 \leq \beta \leq 1$ . Για  $\beta=1$  έχουμε πάλι την εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης δεν είναι συμμετρική γύρω από το  $\tau_0$  και το  $\beta$  είναι μια παράμετρος που καθορίζει το σχήμα.

### 3.2.1 δ Havriliak & Negami

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (3.17)$$

Όπου  $0 \leq \alpha < 1$  και  $0 < (1-\alpha)\beta \leq 1$ . Για  $\beta=1$  έχουμε παίρνουμε τη συνάρτηση Cole-Cole, για  $\alpha=0$  την Cole-Davidson και για  $\beta=1$  και  $\alpha=0$  την Debye. Οι παράμετροι  $\alpha$  και  $\beta$  καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διερεύνηση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye.

## 3.2.2 Θερμοκρασία και χρόνος αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού δεν είναι ο ίδιος σε όλες τις θερμοκρασίες, αλλά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του υλικού τα μόρια έχουν περισσότερη κινητική ενέργεια με αποτέλεσμα να μπορούν να προσανατολιστούν πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται. Ακολουθούν το μοντέλο Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{W/kT} \quad (3.18)$$

Με  $W$  το φράγμα δυναμικού,  $\tau_0$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας και  $k$  η σταθερά Boltzmann. Η εξίσωση αυτή υποδηλώνει ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, αλλά μόνο με το πεδίο.

## 4. Μηχανισμοί αγωγιμότητας στην διηλεκτρική συνάρτηση

### 4.1 Αγωγιμότητα

Στην διηλεκτρική συνάρτηση  $\epsilon^*(\omega)$  εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης, συνεισφέρουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας, που εμφανίζονται στο υλικό λόγω της μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Η αγωγιμότητα συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, τον όρο  $\sigma_0/(\epsilon_0\omega)$ . Η αγωγιμότητα  $\sigma_0$  ονομάζεται και dc αγωγιμότητα και σε μεγάλες συχνότητες η συνεισφορά τους μηδενίζεται όπως φαίνεται από τον τύπο.

Μπορούμε να γράψουμε την διηλεκτρική σταθερά ως εξής

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0\omega} \quad (4.1)$$

Σε κάθε υλικό μπορούμε να κατατάξουμε τα φορτία σε τρεις κατηγορίες

- Τα ελεύθερα φορτία, τα οποία μπορούν να κινηθούν μακροσκοπικά κατά μήκος του υλικού και συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς ( $\sigma_{dc}$ ).
- Τα ημιελεύθερα φορτία, των οποίων η κίνηση τους οδηγεί στην δημιουργία πολώσεως και σε στατικές ή ημιστατικές συνθήκες μπορούν να συνεισφέρουν και στην αγωγιμότητα συνεχούς.
- Τα δέσμια φορτία που συνεισφέρουν μόνο στην πόλωση προσανατολισμού.

Όπως αναλύθηκε παραπάνω, τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται έτσι μια αγωγιμότητα εναλλασσόμενου  $\sigma(\omega)$  που αντιστοιχεί στην πυκνότητα του ρεύματος λόγω της κίνησης του προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

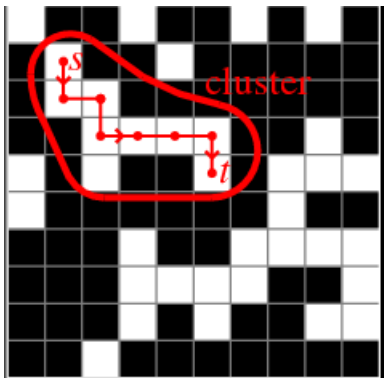
### 4.2 Πόλωση φορτίων χώρο

Πολλά υλικά με πρακτική και τεχνολογική σημασία είναι ανομοιογενή, με την έννοια ότι αποτελούνται από περιοχές με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Κατά το φαινόμενο Maxwell- Wagner η περιοχή συχνοτήτων στην οποία διακρίνουμε την ανομοιογένεια των υλικών, είναι ανάμεσα στις περιοχές που παρατηρούνται απώλειες λόγω αγωγιμότητας και λόγω διπολικού προσανατολισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού είναι αυτή της αγωγιμότητας της πιο αγώγιμης από τις δύο περιοχές και ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται από συνεχή κατανομή των χρόνων αποκατάστασης. Μια ποιοτική ερμηνεία του φαινομένου είναι ότι φορτία κινούνται μέσα στις αγώγιμες περιοχές και παγιδεύονται στις διεπιφάνειες μεταξύ των αγώγιμων και μη περιοχών.

### 4.3 Θεωρία Διαφυγής (Percolation Theory)

Η θεωρία διαφυγής είναι ένα από τα πιο απλά μοντέλα στην θεωρία πιθανοτήτων, το οποίο εκθέτει ένα κρίσιμο φαινόμενο. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μια φυσική παράμετρος του μοντέλου, η οποία αλλάζει τον χαρακτήρα του συστήματος. Συγκεκριμένα, η θεωρία της διαφυγής είναι η επιστήμη του «συσσωματώματος» σε ένα τυχαίο περιβάλλον. Έστω ότι έχουμε ένα τετράγωνο πλέγμα το οποίο είναι τυχαία γεμισμένο με μαύρους και άσπρους κόκκους. Ένα συσσωμάτωμα ή ένα συγκρότημα (cluster) [βλέπε εικόνα] είναι ένα μια ομάδα συνδεδεμένη μεταξύ της στο χώρο από άσπρους κόκκους. Ένα σύνολο από δυο άσπρους κόκκους μπορεί να ανήκει στο ίδιο συγκρότημα εάν και μόνο αν είναι δυνατόν να κινηθούμε από το έναν άσπρο κόκκο σε έναν άλλο ίδιο, συνεχόμενα, χωρίς να χρειαστεί να αγγίξουμε κάποιο μαύρο.



Εικόνα 7: Κοκκώδες πλέγμα στο οποίο δημιουργούνται συμπλέγματα

Το κύριο ενδιαφέρον της θεωρίας διαφυγής έγκειται στο μέγεθος του συγκροτήματος. Δηλαδή, μπορεί να υπάρξει συγκρότημα που να ενώνει την κορυφή και το πάτο του πλέγματος; Από τη μαθηματική σκοπιά του προβλήματος, καλούμαστε να μελετήσουμε τις δυο ακραίες περιπτώσεις μέσω πιθανοτήτων. Και ονομάζουμε την πιθανότητα να έχω περισσότερους άσπρους κόκκους ως  $p$ , ενώ την αντίθετη περίπτωση την ονομάζω  $1-p$ . Στη συνέχεια, ονομάζουμε  $p_{\text{path}}$  την πιθανότητα να έχουμε ένα δίκτυο κόκκων ίδιου χρώματος, το οποίο να ξεκινάει από την κορυφή του πλέγματος και να καταλήγει στον πάτο. Η πιθανότητα αυτή εξαρτάται από την πιθανότητα  $p$  και από το μήκος του πλέγματος  $L$ . Όσο αυξάνεται το  $L$ , το  $p_{\text{path}}$  παρουσιάζει μια οριακή συμπεριφορά, συγκεκριμένα κάτω από μια κρίσιμη τιμή  $p_c$ , το  $p_{\text{path}}$  είναι μηδέν, ενώ για όλες τις περιπτώσεις όπου  $p > p_c$ , το  $p_{\text{path}}$  είναι ίσο με την μονάδα. Αυτό σημαίνει ότι για ένα μεγάλο πλέγμα έχουμε μια ξαφνική αλλαγή διαμόρφωσης του δικτύου. Η μετάβαση από την μία πιθανότητα στην άλλη, λέγεται αλλαγή φάσεως.

### 4.4 Αγωγιμότητα και Φαινόμενο Σύραγγος (Tunneling)

Ο κόσμος στην κλίμακα των nm, κυβερνάται από διαφορετικούς κανόνες από αυτούς που ισχύουν στον μακρόκοσμο. Σε αυτήν την κλίμακα, για ένα μόριο ακόμα και για ένα άτομο κυριαρχεί η κβαντική μηχανική. Συγκεκριμένα μέσω της κβαντικής μηχανικής έχουμε την δυνατότητα να παρατηρήσουμε ένα φαινόμενο με το οποίο μπορούμε να μελετήσουμε την κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα υλικό, το φαινόμενο σύραγγος. Λόγω του φαινομένου

σύραγος, ένα σωματίδιο μπορεί να μετακινηθεί από μια περιοχή σε μια άλλη, η οποία διαχωρίζεται από την πρώτη από μια περιοχή η οποία έχει ένα φράγμα δυναμικού το οποίο είναι μεγαλύτερο από την συνολική ενέργεια που φέρει το σωματίδιο. Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να ισχύει για ελαφριά σωματίδια, όπως είναι τα ηλεκτρόνια. Το φαινόμενο σύραγος για ένα ηλεκτρόνιο είναι ένα χρήσιμο εργαλείο, με το οποίο μπορούμε να ελέγξουμε τη ροή και την ενέργεια των ηλεκτρονίων, καθώς και να ορίσουμε με ακρίβεια ποιες είναι οι περιοχές από τις οποίες μεταπηδά το ηλεκτρόνιο μέσω του συγκεκριμένου φαινομένου.

#### **4.5 Δίκτυα αγωγιμότητας και μεταπήδηση ηλεκτρονίων μέσω του Φαινομένου Σύραγος**

Το 1980 ο P. Sheng πρότεινε για τα άτακτα δομημένα κοκκώδη υλικά έναν μηχανισμό, γνωστό ως φαινόμενο σύραγος λόγω της προκαλούμενης διακύμανσης του φορτίου [Fluctuation Induced Tunneling]. Στο αναφερόμενο μοντέλο, έχουμε θεωρήσει ότι υπάρχουν κοκκώδεις μεταλλικές περιοχές (αγώγιμες περιοχές) οι οποίες διαχωρίζονται από ένα φράγμα δυναμικού, το οποίο στην ουσία είναι μικρές μονωτικές περιοχές. Το ενεργό ύψος των φραγμάτων στα οποία παρατηρείται το φαινόμενο σύραγος από την μια μεταλλική επιφάνεια στην άλλη, έχει αποδειχτεί θεωρητικά, ότι μειώνεται συναρτήσει της θερμικής ενέργειας των φορτίων που βρίσκονται στις νησίδες πλάι των φραγμάτων. Συνεπώς, παρατηρούμε ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός εξαρτάται από την θερμοκρασία. Σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο της αγωγιμότητας μέσω φαινομένου σύραγος, για υψηλές θερμοκρασίες απεικονίζεται χαρακτηριστικά του παραπάνω φαινομένου τα οποία ενεργοποιούνται μέσω της θερμικής ενέργειας των φορέων, για χαμηλές θερμοκρασίες όμως διαπιστώνουμε ότι το παραπάνω φαινόμενο ταυτίζεται με το ανεξάρτητο της θερμοκρασίας μοντέλο, της απλής ελαστικής μετάβασης φορέων μέσω tunneling, δηλαδή την πιθανότητα να έχω μετάβαση από ένα πηγάδι σε ένα άλλο μέσω ενός φράγματος δυναμικού. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας ελέγχεται από την γεωμετρία των φραγμάτων . [SHE 80]

# Μέρος Β'

## Πρόλογος

Στις προηγούμενες ενότητες, παραθέσαμε και αναλύσαμε, όπως είδαμε, τη δομή του υλικού μας μεμονωμένα ως προς τις χημικές και φυσικές του ιδιότητες. Στην συνέχεια θα καταγράψουμε τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας για τα δοκίμια Carbon Nano-Onions, polyaniline και Carbon Nano-Onions, polyaniline ανεπτυγμένο σε υμένιο. Θα παραθέσουμε, την ανάλυση και τα συμπεράσματα από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και θα συγκρίνουμε τα θεωρητικά μοντέλα με τα πειραματικά αποτελέσματα και κατά πόσο τα αποτελέσματά μας ανταποκρίνονται στα μέχρι τώρα θεωρητικά μοντέλα. Στο τέλος του δεύτερου μέρους θα αναφερθούμε στις εφαρμογές των νανοσωματιδίων σε ποικίλους επιστημονικούς τομείς.

## 1. Δοκίμιο

### 1.1 Carbon Nano-onions, polyaniline (CNO/PANI)

Ο συνδυασμός των ξεχωριστών ιδιοτήτων των CNOs και της αγωγίμης πολυανιλίνης οδηγεί στην διαμόρφωση των νανοςύνθετων με προσθετικές και συνεργιστικές μεταξύ τους ιδιότητες. Ένα παράδειγμα είναι ο συνδυασμός πολυμερούς με Carbon Nano Tubes, ο οποίος οδήγησε σε εξελιγμένα υλικά ικανά να χρησιμοποιηθούν ως υπερπυκνωτές, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου, θερμοηλεκτρικές συσκευές, αισθητήρες, βιοαισθητήρες, φωτοβολταϊκά κύτταρα. [PMP 12]

Οι επιθυμητές βελτιώσεις των ιδιοτήτων των νανοςύνθετων εξαρτώνται σημαντικά από τις διεπιφανειακές χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των carbon-νανοδομών-πολυμερών. Σε αυτά τα σύνθετα υλικά με βάση τα πολυμερή, η ηλεκτρική διήθηση συμβαίνει για μια κρίσιμη συγκέντρωση των συστατικών (fillers) του σύνθετου υλικού, στο αποκαλούμενο κατώφλι διασποράς. Είναι σημαντικό να φτάσουμε το χαμηλότερο κατώφλι διασποράς, προκειμένου να διατηρήσουμε τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, χρησιμοποιώντας την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση των συστατικών του.

Συγκεκριμένα, δυο σημαντικές ιδιότητες των ηλεκτρικά αγωγίμων σύνθετων υλικών είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία εξαρτάται κυρίως από τον όγκο που καταλαμβάνει το κάθε κομματάκι του υλικού, και το κατώφλι διασποράς, το οποίο χαρακτηρίζεται ως το μικρότερο σε όγκο περιεκτικότητα των συστατικών (fillers). Πάνω από αυτό το κατώφλι διασποράς, η σύσταση του υλικού είναι τέτοια έτσι ώστε να δημιουργείται ένα ενιαίο δίκτυο, το οποίο συμφωνεί με την θεωρία διαφυγής, με αποτέλεσμα το υλικό μας να γίνεται ηλεκτρικά αγωγίμο. [KFD 10]

Σύμφωνα με όσα αναφέραμε παραπάνω, προκειμένου να καταστήσουμε το ακατέργαστο CNO λειτουργικό, θα το εμπλουτίσουμε είτε προσθέτοντας στην επιφάνεια το CNO ομάδα

p-phenylenediamine (p-PDA) (Εικόνα 8) [είναι μια οργανική χημική ένωση με χημικό τύπο  $C_6H_4(NH_2)_2$ , παράγωγο της ανιλίνης και είναι ένα άσπρο στερεό, το οποίο κατά την οξείδωση μαυρίζει] είτε με 4-αμινοβενζοϊκό οξύ (4-ABAc) (Εικόνα 9). [το 4-ABAc δρα σαν βακτηριδιακός συμπαράγοντας και συμμετέχει στην σύνθεση του φολικού οξέος. Είναι ευέλικτο στις αντιδράσεις που σχετίζονται με την εξέλιξη της δομής μέσω γραμμικών δεσμών υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένου, το καρβοξυλικό οξύ και ενεργών ομάδων αμίνης.]. Η κυκλοειδής αντίδραση των φενιλονιαμίνων με τα  $sp^2$  carbon=carbon (C=C) διπλών δεσμών των CNOs δημιούργησαν ομάδες φενιλνιιαμίνων. Με αυτή την διαδικασία αυξήσαμε την διάχυση των φορέων της ανθρακικής νανοδομής (carbon nanostructures) σε πρωτικούς διαλύτες ( $H^+$ ). Ο πολυμερισμός λοιπόν της ανιλίνης έλαβε χώρα στα επιφανειακά σύνολα του CNO με αποτέλεσμα να λάβουν χώρα οι διαδικασίες που περιγράφονται στις Εικόνες 8 & 9.

Την σκληρότητα και την ομοιομορφία που προκύπτει για την επικάλυψη με PANI, μέσω των δυο διαφορετικών μεθόδων, θα την ελέγξουμε και θα την συγκρίνουμε μέσω εικόνων TEM, όπως θα δούμε παρακάτω.

Στην περίπτωση που επικαλύπτουμε την επιφάνεια του CNO με p-PDA (1<sup>η</sup> περίπτωση) μπορεί να οδηγηθούμε σε μια διαμόρφωση ολιγομερών p-PDA [δηλαδή, σε διαμόρφωση ενός πολυμερούς του οποίου τα μόρια αποτελούνται από σχετικά λίγες επαναλαμβανόμενες ενότητες]. Ο επιπλέον πολυμερισμός με ανιλίνη οδηγεί στην διαμόρφωση μακρύτερων πολυμερικών νανοδομών. Από την άλλη, χρησιμοποιώντας το 4-ABAc προκειμένου να δράσει πάνω στο CNO, εξασφαλίζω πολύ καλή διασπορά σε υδατικό διάλυμα.

Η ανθρακική νανο-δομή φουλερενίων με τα ομογενή στρώματα πολυανιλίνης απεικονίζονται με χρήση TEM σε υψηλή μεγέθυνση στην Εικόνα 10α. Η διάμετρος ενός CNO/4-ABAc/PANI στοιχείου είναι γύρω στα 8-20 nm. Το μέγεθος της δομής είναι ενδεικτικό μιας σχετικά λεπτής και ενιαίας επιφάνειας πάχους 1-4 nm γύρω από τα CNOs.

Στην συνέχεια, έγινε μελέτη με SEM (Scanning Electron Microscopy) του CNO με πολυανιλίνη σε φύλλο χρυσού και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 10b έως 10d, όπου εξετάσαμε την μορφολογία του της επιφάνειας του CNO σε κάθε βήμα τροποποίησης.

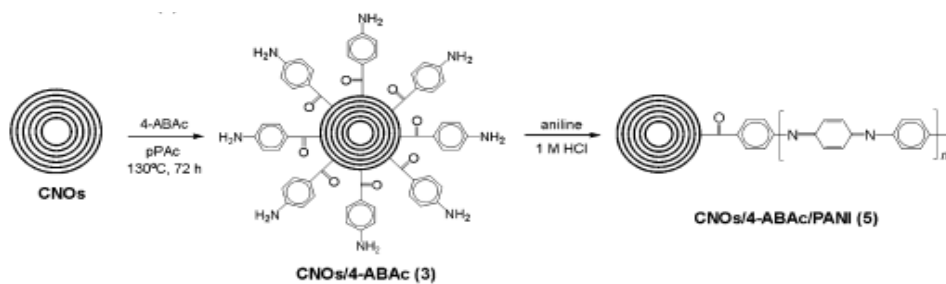
Στην Εικόνα 10b, διακρίνουμε την μορφολογία της μη τροποποιημένης δομής φουλερενίων νάνο-άνθρακα. Τα μη τροποποιημένα CNOs έχουν σφαιρικά αδρανή υλικά με τη διάμετρο τους να κυμαίνεται στα 5-20  $\mu m$ .

Η οξείδωση του CNO με 4-ABAc, οδηγούν σε μια πιο ομοιόμορφη και ομογενή δομή, η οποία αποτελείται από μικρότερα κομμάτια νανοδομών, με το μέγεθος τους να κυμαίνεται από 1 έως 3  $\mu m$ . (Εικόνα 10c). Αυτές οι δομές επιδεικνύουν πορώδη μορφολογία, με πολλά κανάλια και επιφανειακούς σχηματισμούς.

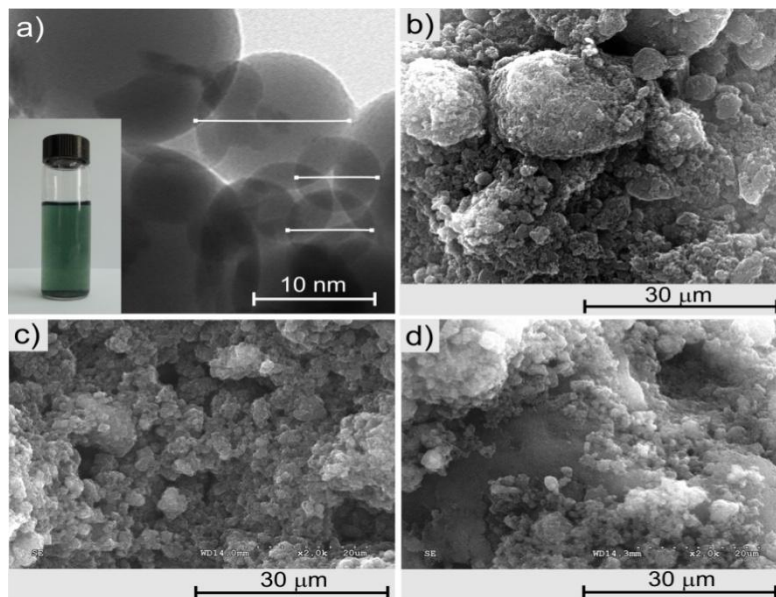
Η επιπλέον τροποποίηση του οξειδωμένου CNO παρήγαγε την ανάπτυξη επιφανειακών ταινιών, οι οποίες υποδεικνύουν την πορώδη δομή που έχει το δοκίμιο, και η οποία δομή καθιστά πιο αποδοτική την συσσώρευση φορτίου. (Εικόνα 10d)



Εικόνα 8: Εμπλουτισμός της επιφάνειας του CNO με p-PDA [PMP 12]



Εικόνα 9: Εμπλουτισμός της επιφάνειας του CNO με 4-ABAc. [PMP 12]



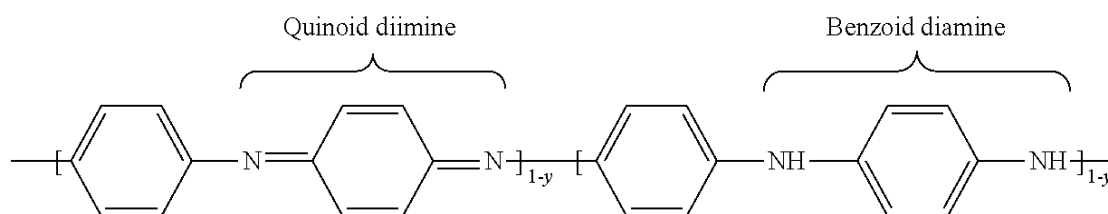
Εικόνα 10. (a) φωτογραφία από TEM ,δομές νάνο-άνθρακα σε συνδυασμό με πολυανιλίνη (b) ακατέργαστη δομή CNO, (c) οξείδωση του CNO με ABAC, (d)επιπλέον τροποποίηση, CNO/PANI, (b-d)φωτογραφίες από SEM.

Τα τροποποιημένα CNOs είναι διαλυτά σε πολικά διαλύματα, όπως είναι το νερό και η μεθανόλη. Με την παραπάνω τροποποίηση του υλικού πετύχαμε την αύξηση της υδροφιλικής και της διαλυτότητας του CNO σε διαλύτες που περιέχουν νερό.

Η παραπάνω διαδικασία τροποποίησης δεν προκάλεσε κάποια βλάβη στο υλικό ή κάποια δομική αλλαγή στην επιφάνεια του άνθρακα. Η χρήση 4-ABAc πάνω στην επιφάνεια του υλικού συντέλεσε στην πολύ καλή διαλυτότητα του CNO σε υδάτινα διαλύματα, χωρίς την περαιτέρω συσσωμάτωση της ανιλίνης κατά τον πολυμερισμό.

Επιπλέον, το δοκίμιο υποβλήθηκε σε υπεριώδη-ορατή φασματοσκοπία προκειμένου να μελετήσουμε την απορρόφηση της ακτινοβολίας των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων και τις μεταβάσεις τους. Σημαντικά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για το συστατικό PANI του υλικού μας και συγκεκριμένα υπήρξαν μεταβάσεις π-π\*, η οποία συνδέεται με το κομμάτι βενζοδίου του PANI. Για το CNO/4-ABAc/PANI είχαμε κορυφές απορρόφησης και μετατόπιση προς τα ερυθρά μήκη κύματος με μείωση της πόλωσης του διαλύτη με αποτέλεσμα την αύξηση των κινουιδών δακτυλιδιών (quinoid diimine) [δηλαδή την αλλαγή του -NH= σε -N-] (βλέπε Εικόνα 11)

Εικόνα 11: Δομή πολυανιλίνης



Με διάφορες άλλες φασματοσκοπικές μετρήσεις, συμπεριλαμβανομένου την Raman και την FTIR [υπέρυθρη φασματοσκοπία] είχαμε:

Κατά την FTIR παρατηρήθηκε υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του πολυμερούς λόγω της μετάβασης των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Ενώ μια παλαιότερη μελέτη βασισμένη σε νάνο-σωλήνες και PANI, είχε ως αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση των συζευγμένων π μεταξύ των κινουιδών δακτυλιδιών και της νανοδομής, το οποίο συντελούσε στην χημική μετατροπή των κινουιδών σε βενζοειδή δακτυλίδια και κατά συνέπεια την διαμόρφωση της PANI. Η παραπάνω δομή είναι υπεύθυνη για την ενεργοποίηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Στην παρούσα εργασία, καθότι έχουμε αναφερθεί στις ιδιότητες του CNO/PANI θα παρουσιάσουμε πως αυτές συνδέονται με την υπερχωρητικότητα και την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα στην διηλεκτρική φασματοσκοπία, καθώς επίσης και την σύνδεση της πόλωσης του CNO με την διηλεκτρική σταθερά και την διηλεκτρική φασματοσκοπία.



## **1.2 Carbon Nano-Onions, polyaniline ανεπτυγμένο σε υμένιο**

Προκειμένου να έχουμε μια πλήρη εικόνα των ιδιοτήτων και των πιθανών εφαρμογών του υλικού μας όχι μόνο σε τρεις, αλλά και δυο διαστάσεις (φιλμ ή μορφή υμενίου), διαλύσαμε σε νερό το υλικό μας και τοποθετήσαμε σταγόνες του πάνω σε ηλεκτρόδια. Το νερό εξατμίστηκε με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα φιλμ του υλικού. Προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα το σύνθετο υλικό και να εξάγουμε πιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα, το μελετήσαμε με την ίδια πειραματική διαδικασία που αναφέρεται παρακάτω. Στη συνέχεια λάβαμε τα αποτελέσματα, τα επεξεργαστήκαμε, τα αναλύσαμε και στο τέλος τα συγκρίναμε με τα αποτελέσματα του Carbon Nano-Onions, polyaniline (CNO/Pani).

## **2. Πειραματική διαδικασία & πειραματική διάταξη**

Προκειμένου να μπορέσουμε να μελετήσουμε το σύνθετο υλικό CNO/PANI, το συμπιέσαμε με IR πρέσορα, διαμορφώνοντας δίσκιο διαμέτρου 4 mm και πάχους 0.4 mm, το οποίο και αποτέλεσε το δοκίμιό μας. Στη συνέχεια, τοποθετήσαμε το δοκίμιο μέσα σε έναν πυκνωτή (capacitor type sample holder), ενσωματωμένος σε ένα κρυστάτη κενού, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ένα κλειστό κύκλωμα υγρού ηλίου με θερμοκρασίες λειτουργίας από 15 K έως θερμοκρασία περιβάλλοντος [high-vacuum liquid helium cryostat (ROK, Leybold-Hereaeus)]. Εφαρμόσαμε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, προκειμένου το δοκίμιο CNO/PANI να δεχτεί δυνάμεις που θα τείνουν να προσανατολίσουν κατά μήκος του πεδίου τους φορτισμένους φορείς, ώστε να δημιουργήσουμε πόλωση, ενώ μέσω μια LTC 60 ρυθμιστή θερμοκρασίας σταθεροποιούσαμε την θερμοκρασία με ακρίβεια 0.01 K . Η θερμοκρασία κυμάνθηκε από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 16 K. Ο κρυστάτης χωρίζεται σε δυο τμήματα. Το πάνω μέρος, ο πυκνωτής μέσα στον οποίο έχουμε τοποθετήσει το δοκίμιο, επικαλυπτόμενο με ηλεκτρόδια ινδίου και το κάτω όπου γίνεται η διοχέτευση του υγρού ηλίου. Το υγρό ήλιο μέσω μιας αντλίας διοχετεύεται στο κάτω μέρος του κρυστάτη, στα τοιχώματα του οποίου βρίσκονται ελάσματα πυρακτώσεως, προκειμένου να ρυθμίζεται η θερμοκρασία στο εσωτερικό. Τα δυο τμήματα ενώνονται με έναν αισθητήρα στον οποίο έχουμε τοποθετήσει ζαφείρι προκειμένου να επιτρέψουμε την μεταφορά θερμότητας, αλλά όχι ρεύματος. Οι μετρήσεις της διηλεκτρικής σταθεράς που προκύπτουν, θα συλλεχτούν για συχνότητες μεταξύ 1 mHz έως 1MHz με το Solartron SI 1260 Gain-Phase Frequency Response Analyzer και έναν Broadband Dielectric Converter (Novocontrol). Το σύστημα λήψης μετρήσεων το ελέγχουμε μέσω του λογισμικού WinData (Novocontrol).



*Εικόνα 12: Κρυστάτης, όπου έγινε η τοποθέτηση του πυκνωτή*



*Εικόνα 13: Παροχέας υγρού ηλίου*



Εικόνα 14: Ρυθμιστής θερμοκρασίας



Εικόνα 15: Συνολικά η διάταξη



Εικόνα 16: Καταγραφή και αποθήκευση μετρήσεων.  
*Solartron Frequency Response Analyzer (FRA)*

Πολώνοντας το υλικό με εξωτερικό αρμονικό πεδίο, θα μελετήσουμε τους μηχανισμούς που συνεισφέρουν σ' αυτή.

Η πόλωση στην διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι η απόκριση στο ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο εξαρτάται από το εύρος των συχνοτήτων που δώσαμε. Το εύρος συχνοτήτων μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε την χρονική αποκατάσταση των φορέων στην διέγερση, καθώς και την χωρική μετατόπιση των φορέων μεταβαίνοντας από τον μακρόκοσμο στον μικρόκοσμο.

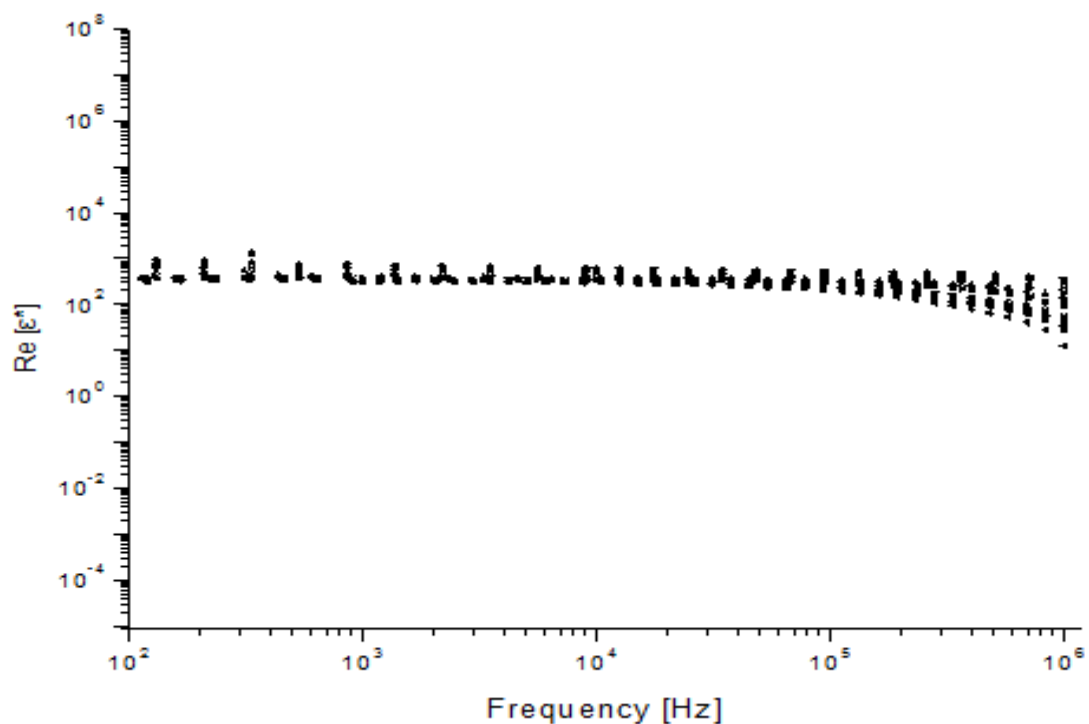
### 3. Αποτελέσματα και Ανάλυση για το Carbon Nano-Onions, polyaniline

Έχοντας τοποθετήσει το υλικό μας σε ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο για ένα εύρος συχνοτήτων από  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  έως και  $10^5$ - $10^6$  Hz και θερμοκρασίες από 016 K έως και 294 K θα μελετήσουμε την μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση, το πραγματικό και το φανταστικό της μέρος. Οι ισόθερμες  $Im(\epsilon^*)$  και  $Re(\epsilon^*)$  συναρτήσεων της συχνότητας, παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

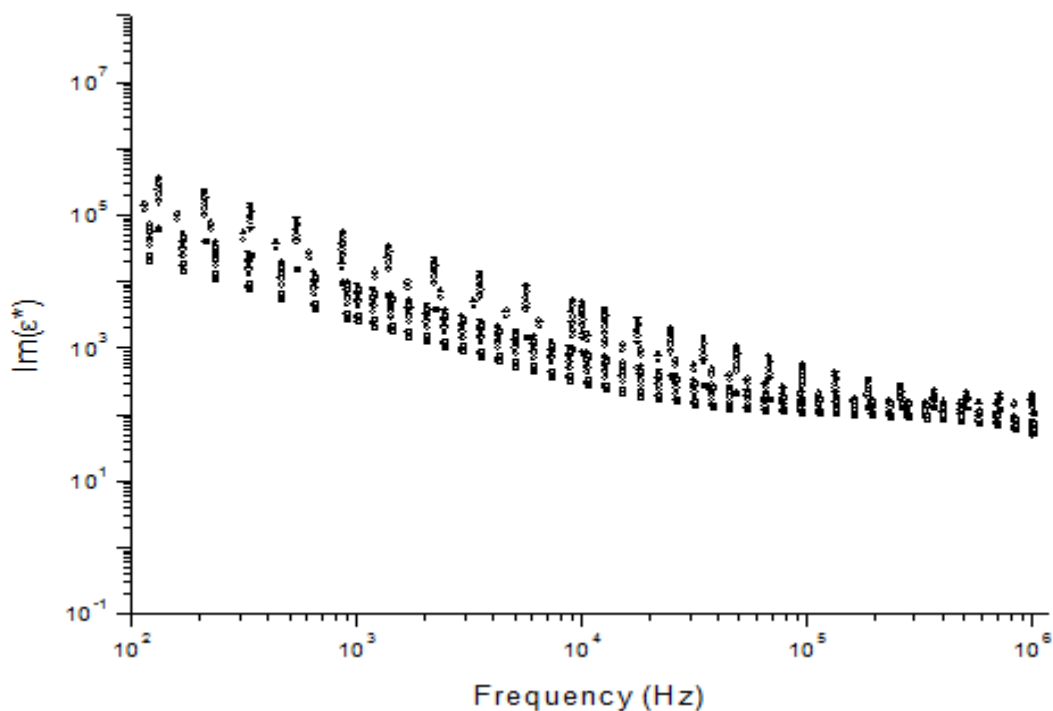
Σε χαμηλές συχνότητες της  $Re(\epsilon^*)$  τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του πεδίου και το  $Re(\epsilon^*)$  ταυτίζεται με μια εκτιμώμενη στατική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_s = \lim_{f \rightarrow 0} Re(\epsilon^*)$ . Η τιμή της κυμαίνεται από 6800 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 3250 σε 16K.

Η νανοςύνθετη δομή του CNO/PANI είναι εξαιρετικά αγώγιμη, ενώ παράλληλα παρουσιάζει και χαρακτηριστικά πυκνωτή, τα οποία φαίνονται από την μεγάλη τιμή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς. Τέτοιες υψηλές τιμές παρατηρούνται συνήθως σε μονωτές, ενώ είναι δύσκολο να διακριθούν σε αγώγιμα υλικά, λόγω του ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα ανταγωνίζεται την χωρητικότητα.

Παρακάτω παρουσιάζουμε τα διαγράμματα των ισόθερμων συναρτήσεων



Γράφημα 1. Ισόθερμες της  $Re(\epsilon^*)$  συναρτήσεων της συχνότητας του CNO/PANI, οι οποίες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες από κάτω προς τα πάνω, 16K, 23K, 30K, 40K, 50K, 60K, 70K, 80K, 90K, 100K, 110K, 120K, 130K, 150K, 170K, 190K, 210K, 230K, 250K, 270K και 294 K.



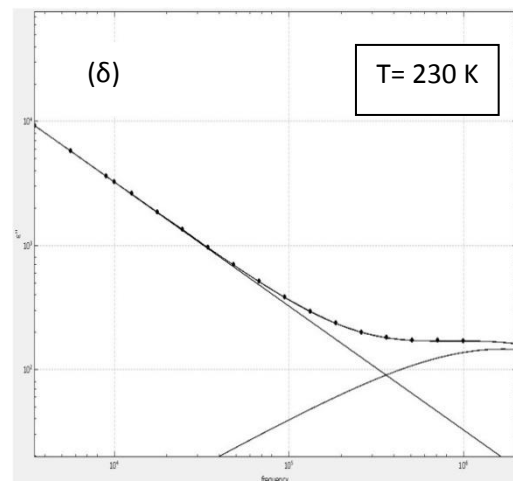
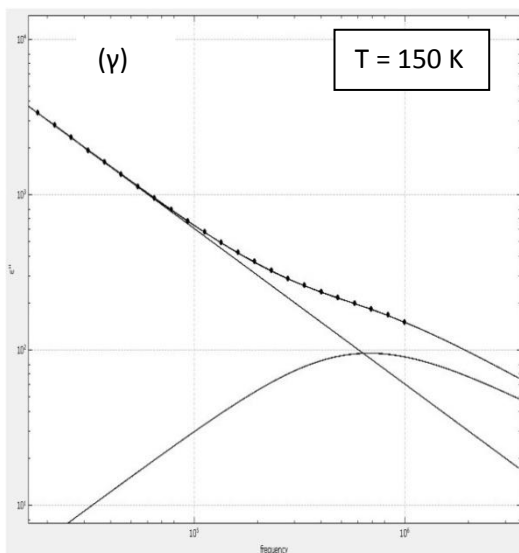
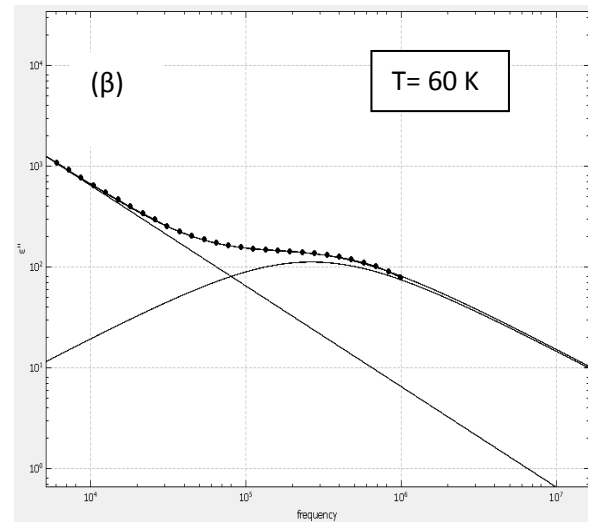
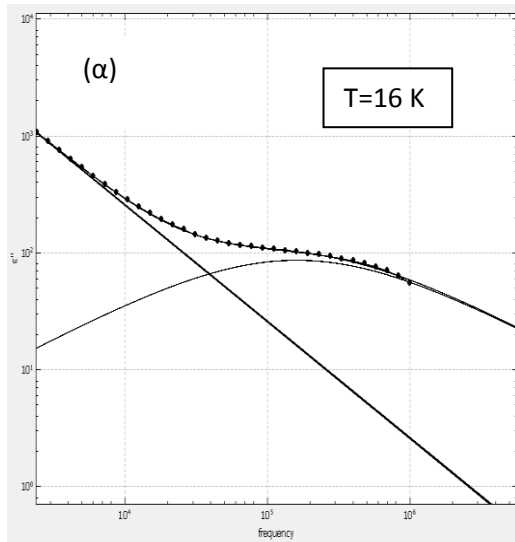
Γράφημα 2. Ισόθερμες της  $Im(\epsilon^*)$  συναρτήσεως της συχνότητας του CNO/PANI, οι οποίες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες από κάτω προς τα πάνω, 16K, 23K, 30K, 40K, 50K, 60K, 70K, 80K, 90K, 100K, 110K, 120K, 130K, 150K, 170K, 190K, 210K, 230K, 250K, 270K και 294 K.

Όπως προαναφέραμε υπάρχουν συγκεκριμένοι μηχανισμοί πόλωσης που συνεισφέρουν στην στατική διηλεκτρική σταθερά. Αυτοί οι μηχανισμοί πόλωσης μεταβάλλονται με τον χρόνο, οπότε υποθέτουμε ότι υπάρχει κάποιος χρόνος  $\tau$  που χρειάζεται, ώστε το πολωμένο δίπολο να επανέρθει στην αρχική του κατάσταση, μετά την απομάκρυνση του πεδίου.

Αυτός ο χρόνος αποκατάστασης συνδέεται με τις κορυφές που δημιουργούνται στις ισόθερμες του  $Im(\epsilon^*)$  συναρτήσεως της συχνότητας.

Επειδή στα αγώγιμα υλικά η dc συνιστώσα της αγωγιμότητας είναι πολύ υψηλή και υπερκαλύπτει τις κορυφές του χρόνου αποκατάστασης, καταγράψαμε μετρήσεις για θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες του περιβάλλοντος, προκειμένου να μπορέσουμε να καταστείλουμε την μετακίνηση των φορέων της dc-αγωγιμότητας και να φανερώσουμε τις κορυφές.

Κάποιες ισόθερμες  $Im(\epsilon^*)$  συναρτήσεως της συχνότητας.



Στα παραπάνω γραφήματα παρουσιάζονται οι ισόθερμες  $Im(\epsilon^*)$  συναρτήσεις της συχνότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες προσαρμοσμένες σε συγκεκριμένες συναρτήσεις. Στα τέσσερα διαδοχικά γραφήματα φαίνονται οι κορυφές αποκατάστασης. Τα μέγιστα των κορυφών αντιστοιχούν σε μια συχνότητα που είναι αντιστρόφως ανάλογη του χρόνου αποκατάστασης.

Παρατηρούμε πως στις περιπτώσεις (α) και (β) βρίσκουμε μια κορυφή και αναλόγως της θερμοκρασίας υπάρχει μια μετατόπιση της. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε μηχανισμούς πόλωσης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ο μηχανισμός συνεχίζει να μετατοπίζεται προς τα δεξιά, περίπτωση (γ), δηλαδή ο χρόνος αποκατάστασης μικραίνει, ενώ στο γράφημα (δ) η κορυφή της καμπύλης βρίσκεται εκτός των ορίων συχνοτήτων που μελετάμε, με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να γνωρίζουμε τι συμβαίνει σε αυτήν την περιοχή.

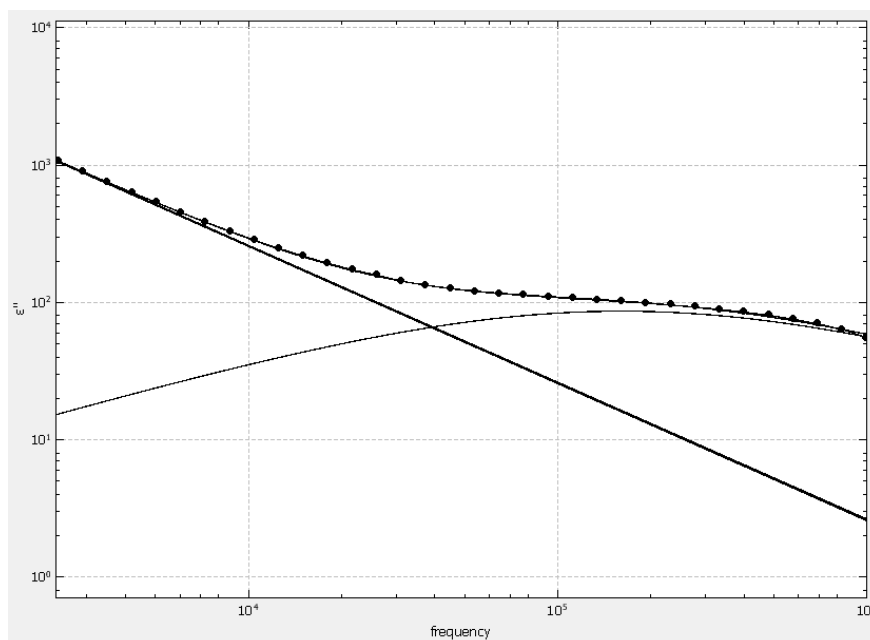
Στα παραπάνω γραφήματα τα αποτελέσματα της προσαρμογής μας έδωσαν

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
$\text{Log}\sigma_{\text{DC}}$	$-5.8532 \pm 0.0008$	$-5.4535 \pm 0.0009$	$-5.1197 \pm 0.00006$	$-4.7486 \pm 0.0007$
$N$	$0.9987 \pm 0.0003$	$0.9988 \pm 0.0003$	$0.9988 \pm 0.0002$	$0.999 \pm 0.0002$
$\text{log}f_0$	$5.63 \pm 0.02$	$5.6 \pm 0.02$	$5.73 \pm 0.03$	$6.23 \pm 0.03$
$De$	$540 \pm 5$	$1110 \pm 10$	$3130 \pm 2$	$4120 \pm 20$
$A$	1	1	$0.864 \pm 0.005$	$0.78 \pm 0.02$
$B$	1	1	1	1

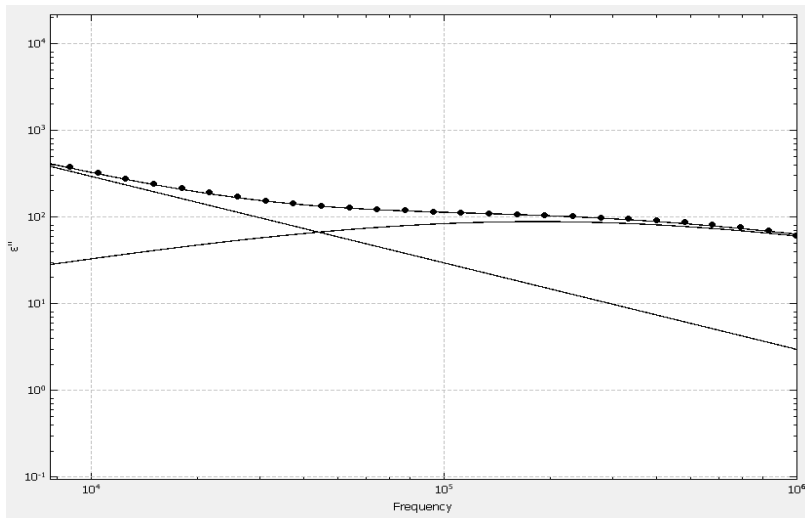
Ο παράγοντας  $b=1$  υποδεικνύει συμμετρική κατανομή γύρω από το  $f_0$  ( $f_0=1/\tau_0$ ), σύμφωνα με το μοντέλο Cole-Cole [ $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}}$ ], ενώ οι κατανομές με  $a=1$  και  $b=1$  υπακούουν το μοντέλο του Debye. Το εμβαδόν της καμπύλης  $De$  ( $De$ ) στα γραφήματα αναφέρεται στην ένταση του μηχανισμού, δηλαδή στην απορρόφηση της ενέργειας που έχουμε κατά την επαναφορά των δίπολων.

Παρακάτω θα παρουσιάσουμε αναλυτικά τα διαγράμματα  $Im(\epsilon^*)$  συναρτήσει της συχνότητας για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας.

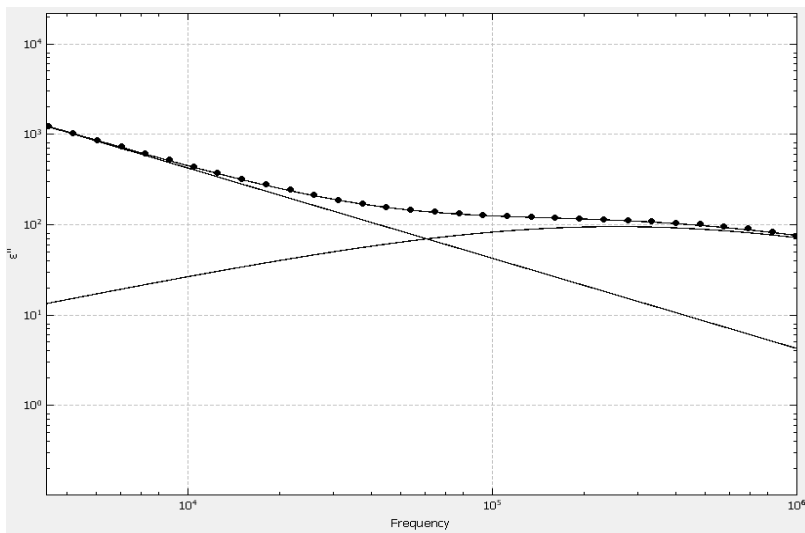
16 K



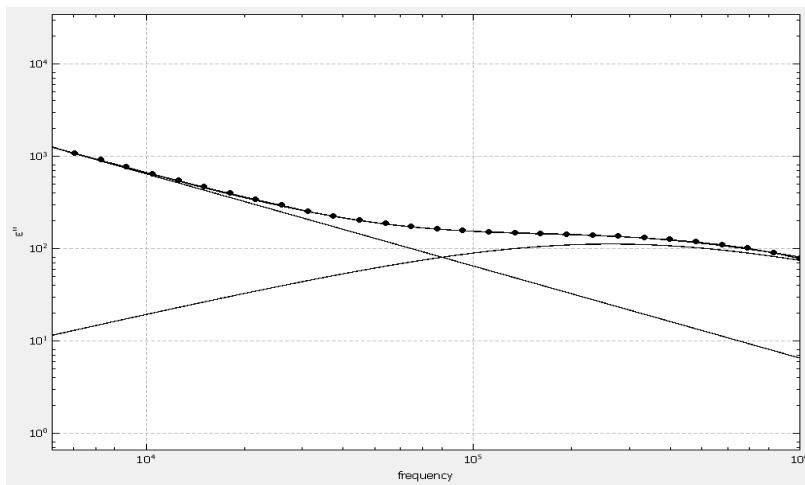
23 K



40 K

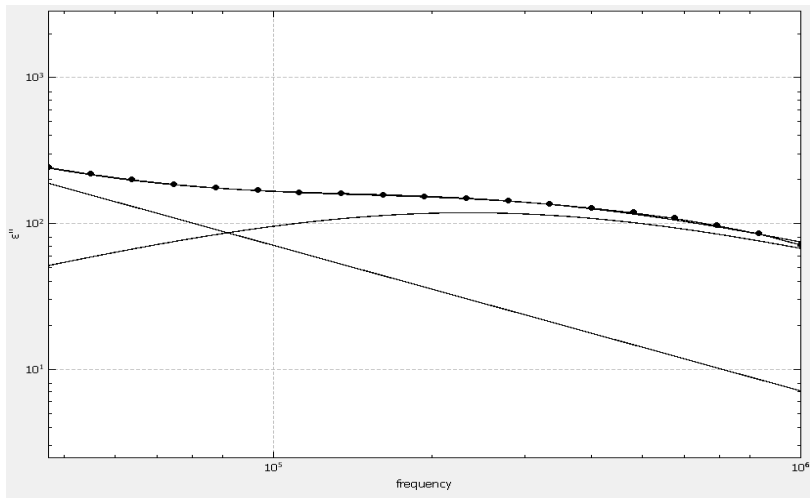


60 K

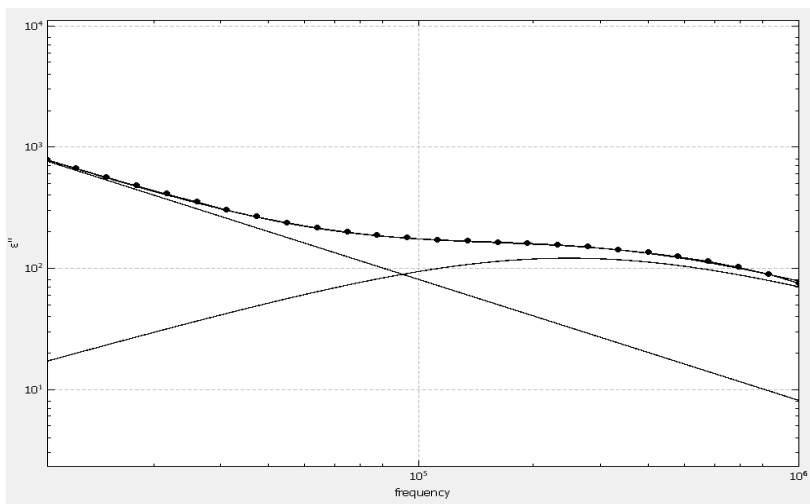




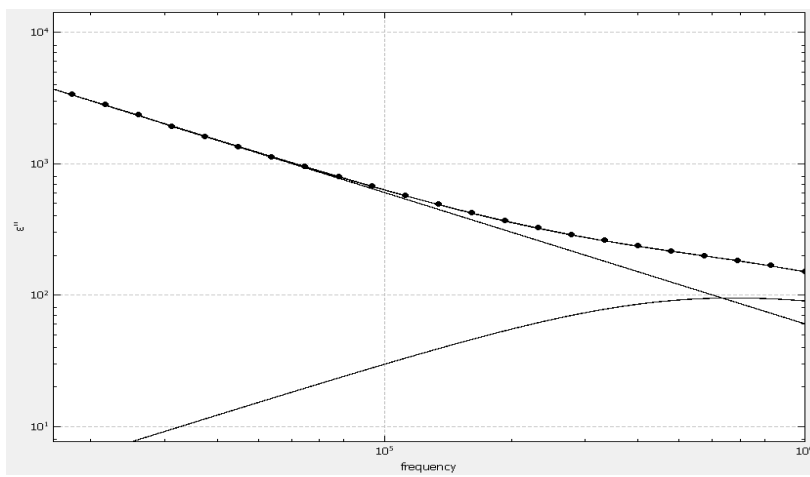
80 K



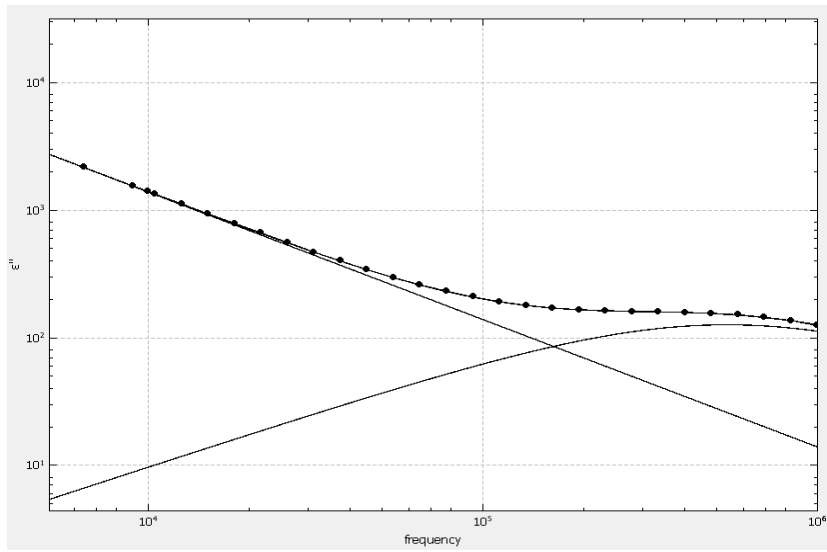
100 K



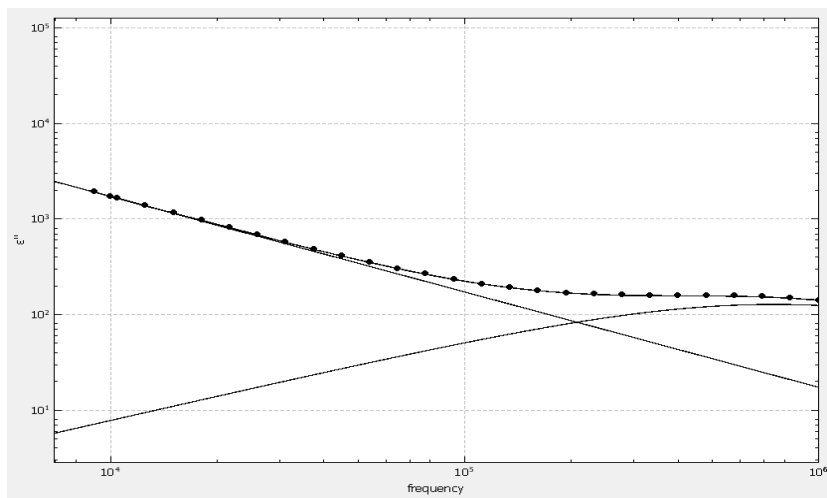
130 K



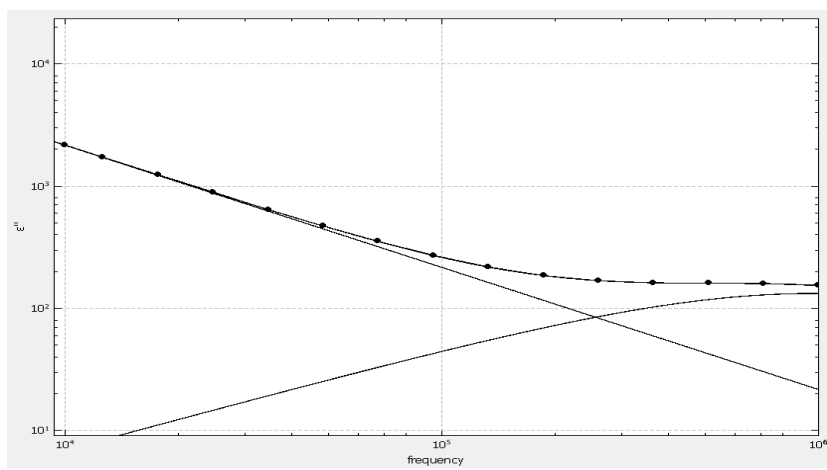
150 K



170 K



190 K



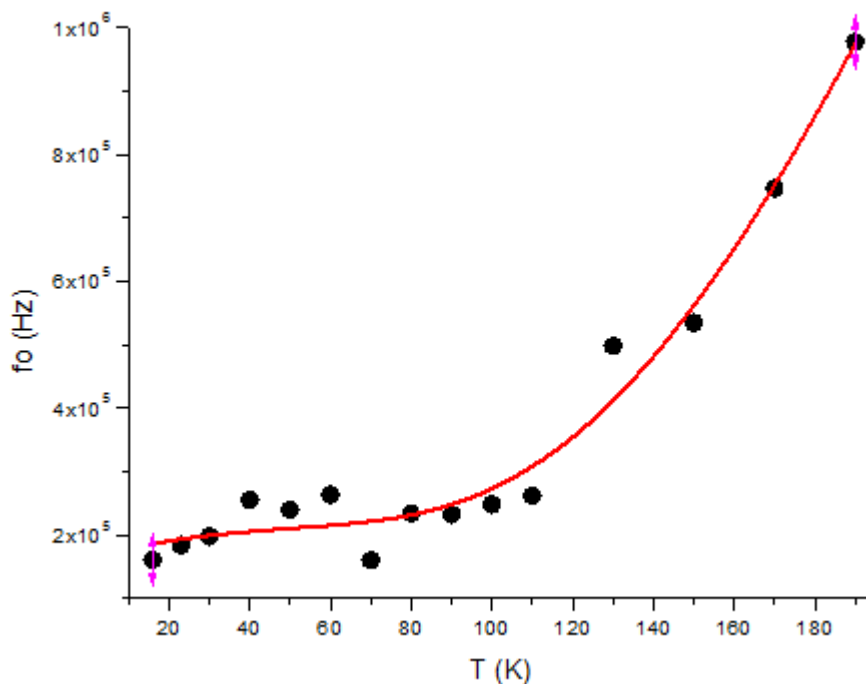
### 3.1 Συζήτηση- Συμπεράσματα

Σχετικά με τα παραπάνω διαγράμματα:

Για μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασιών (>190 K), το μέγιστο των κορυφών βρίσκονται πέρα από το όριο συχνοτήτων που εξετάζουμε, οπότε η οποιαδήποτε παρατήρηση γίνεται για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες.

Παρατηρούμε στα παραπάνω διαγράμματα ότι εμφανίζεται μια καμπύλη, η οποία συναρτήσει της θερμοκρασίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Θα την μελετήσουμε σε εύρος συχνοτήτων από  $10^{-3}$  Hz έως  $10^6$  Hz. Όπως αναφέραμε αυτές οι κορυφές εκφράζουν την ύπαρξη ενός μηχανισμού αποκατάστασης. Η ύπαρξη κορυφών οφείλεται στην ανομοιογένεια του υλικού μας, διότι τέτοια υλικά αποτελούνται από περιοχές με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Προκειμένου να προσεγγίσουμε τον παραπάνω μηχανισμό θα μελετήσουμε τις κορυφές που σχηματίζονται.

Παρακάτω θα συνοψίσουμε τις τιμές των κορυφών  $f_0$  ( $f_0=1/\tau_0$ ) για τις διάφορες θερμοκρασίες.



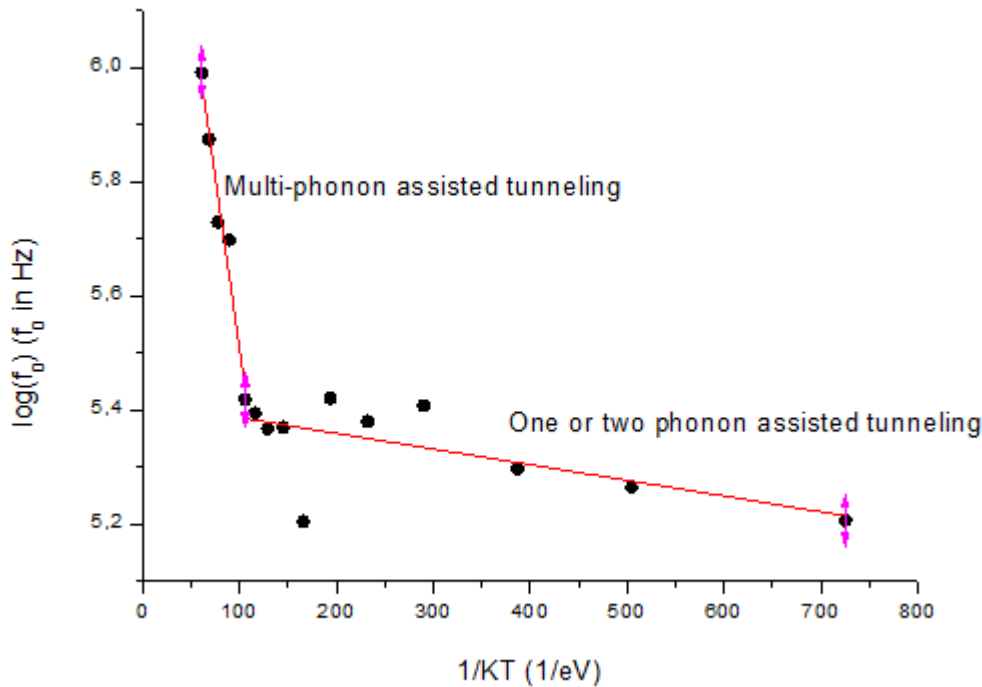
Γράφημα 3:  $f_0$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$

Χρησιμοποιήσαμε μια συνάρτηση της μορφής

$$f_0 = A + B * x^N + C * \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (5.1)$$

Οι τιμές για την  $f_0$  που προκύπτουν στα πλαίσια του υλικού που εξετάζουμε ικανοποιούν τα θεωρητικά κριτήρια μας. Ενδεικτικά οι τιμές που βρήκαμε είναι  $A=-1.145$  Hz,  $B=1.127 \cdot 10^7$  Hz,  $C=1.5 \cdot 10^7$  Hz,  $N=0.0019$ ,  $E=0.0496$  eV .

Λογαριθμίζουμε την  $f_0$  προκειμένου να πάρουμε μια γραμμική εξάρτηση από την αντίστροφη τιμή της θερμοκρασίας και έχουμε, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα



Γράφημα 4:  $\log f_0$  συναρτήσει της  $1/kT$

Παρατηρούμε πως έχουμε δυο γραμμικές περιοχές, τις οποίες απομονώνουμε και εξετάζουμε ξεχωριστά. Λαμβάνουμε υπ' όψιν το θεωρητικό μοντέλο tunneling effect στον διηλεκτρικό χρόνο αποκατάστασης. Κατά αυτό παίρνουμε μια λύση η οποία είναι συνάρτηση της κινητικής εξίσωσης του διηλεκτρικού χρόνου αποκατάστασης και της ημικλασικής προσέγγισης για ένα συμμετρικό πηγάδι δυναμικού 2-D.

Για τις δυο ακραίες περιπτώσεις υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών, αναλύουμε μια γενική φόρμουλα για το χρόνο αποκατάστασης και καταλήγουμε σε δύο περιοχές, σε μια που ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius και σε μια άλλη μη-Arrhenius αποκατάσταση.

Συγκεκριμένα, για υψηλές θερμοκρασίες ακολουθείται η Arrhenius

$$\tau = \frac{1}{2f} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (5.2)$$

Σε αυτήν την περιοχή παρατηρείται multi-phonon assisted tunneling.

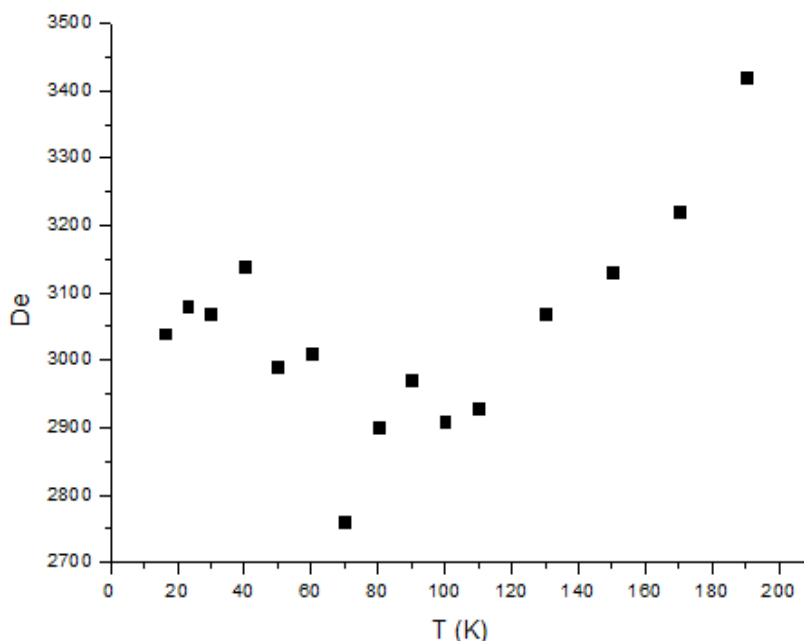
Για χαμηλές θερμοκρασίες έχουμε την μη-Arrhenius

$$\tau = \frac{1}{2f} \exp\left[\left(\frac{8\delta^2 m u}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \left(\frac{\hbar^2 u}{2\delta^2 m}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{kT}\right) \quad (5.3)$$

Σ' αυτήν την περιοχή παρατηρούμε one-phonon transition.

Όπου  $f$  είναι η συχνότητα των φορέων σε κάθε φράγμα δυναμικού,  $h$  η σταθερά του Planck,  $T$  η θερμοκρασία, το  $u$  είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού, το  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των μεταλλικών νησίδων,  $k$  η σταθερά Boltzmann και  $m$  η μάζα του φορέων και τα  $\tau$  ο χρόνος αποκατάστασης.

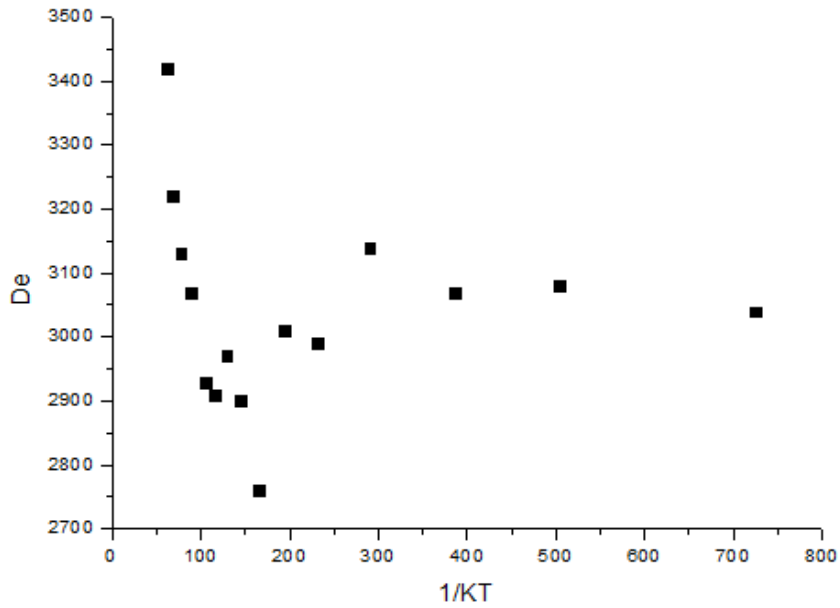
Στην συνέχεια θα παραθέσω το διάγραμμα της  $\Delta e$  συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Γράφημα 5:  $\Delta e$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$

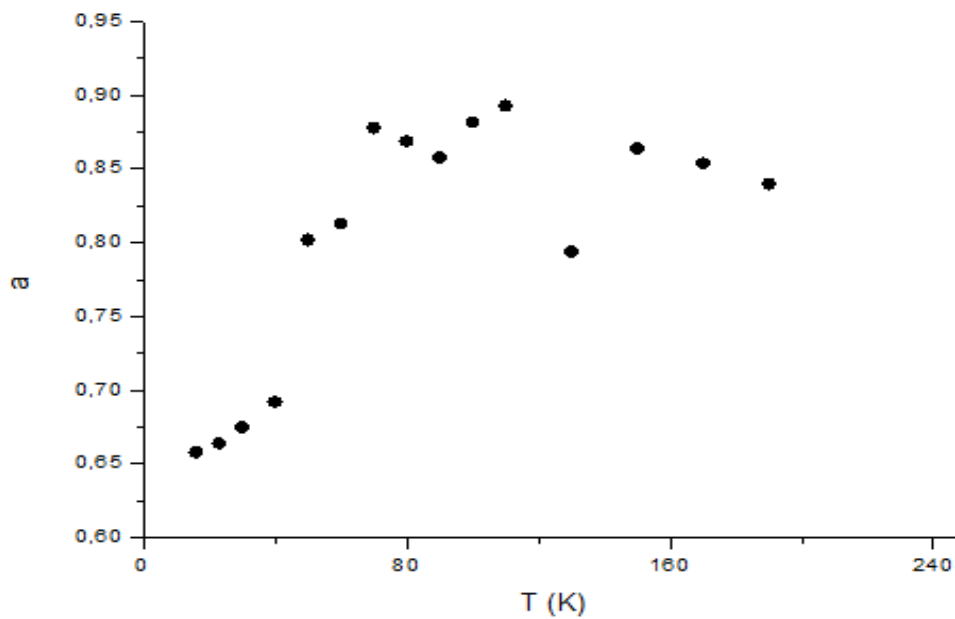
Πέρα από δυο ακραίες περιπτώσεις οι τιμές  $\Delta e$  κυμαίνονται από 2900 έως 3200. Από το παραπάνω γράφημα, αλλά και από τις ισόθερμες γραφικές παραστάσεις παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία των 100 K είναι μια κρίσιμη θερμοκρασία για το υλικό μας. Στο γράφημα 4 παρατηρούμε ότι σε εκείνη την θερμοκρασία έχουμε αλλαγή του τρόπου κίνησης των φορέων, όπου έχουμε μετάβαση από multi-phonon tunneling σε one/ two phonon tunneling. Αντίστοιχα στην ισόθερμη γραφική παράσταση, από μια καμπύλη για  $T > 100$  K, έχουμε δύο καμπύλες (δηλαδή μηχανισμούς αποκατάστασης).

Παρακάτω παρατίθεται, η γραφική παράσταση της  $\Delta e$  συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμικής ενέργειας των φορέων. Εύκολα μπορούμε να συσχετίσουμε από τα γραφήματα 4&6 ότι η κυρίαρχη συνεισφορά στην παρατηρούμενη στατική διηλεκτρική σταθερά σχετίζεται με τον διηλεκτρικό μηχανισμό αποκατάστασης που συναντάμε σε υψηλές συχνότητες.



Γράφημα 6: Δε συναρτήσει της  $1/kT$

Παρακάτω, παραθέτουμε την παράμετρο  $\alpha$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπου μπορούμε να διακρίνουμε κατά πόσο οι καμπύλες προσεγγίζουν το ιδανικό μοντέλο Debye.

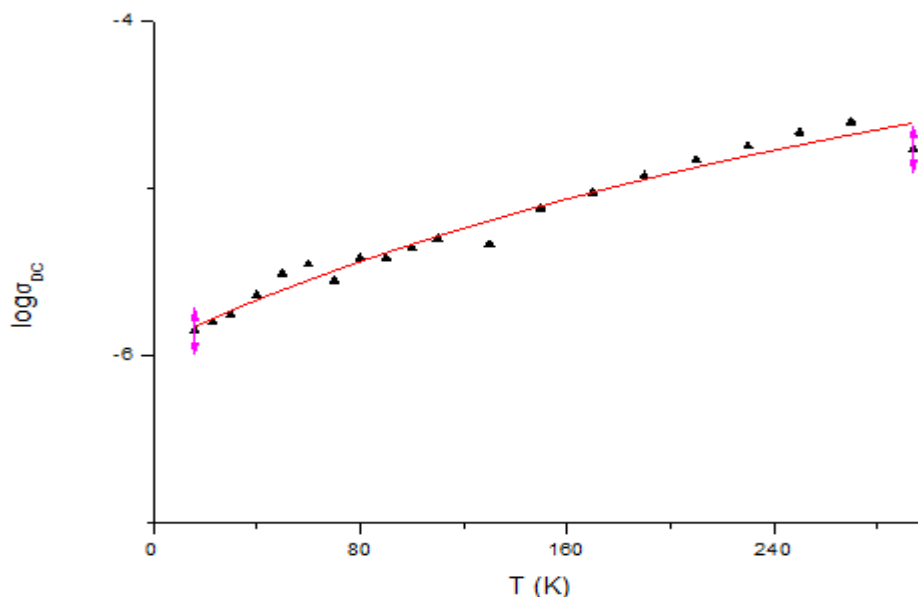


Γράφημα 7: παράγοντας  $\alpha$  συναρτήσει της θερμοκρασίας

Η πιο καλή προσέγγιση του μοντέλου Debye γίνεται για θερμοκρασίες κοντά στους 120 K. Ενώ χαμηλή τιμή του  $\alpha$  παρατηρείται για χαμηλές θερμοκρασίες, όπου παρατηρούμε και one-phonon transition.

Έως τώρα από τα παραπάνω διαγράμματα μελετήσαμε και αναλύσαμε τις καμπύλες που διαμορφώνονται κατά την προσαρμογή (fit) με τις αντίστοιχες εξισώσεις. Στην συνέχεια θα αναφερθούμε και στην αγωγιμότητα, πληροφορία την οποία μπορούμε να αντλήσουμε από την κλίση των γραφικών παραστάσεων του  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας  $f$  για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά.

Στα παραπάνω γραφήματα ( $\epsilon''$  συναρτήσει  $f$ ) η ευθεία γραμμή που διατρέχει τις τιμές ανταποκρίνεται στην αγωγιμότητα  $\sigma_{dc}$ . Αμέσως παρακάτω θα παραθέσω την λογαριθμισμένη τιμή  $\sigma_{dc}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Γράφημα 8: Λογαριθμική τιμή της τιμής της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

Παρατηρούμε ότι παρουσιάζει ανοδική πορεία ανάλογη της θερμοκρασίας. Για υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται μια σχετικά σταθερή γραμμική σχέση σε σύγκριση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου έχουμε πιο άτακτη συμπεριφορά. Η παραπάνω γραφική ακολουθεί συνάρτηση της μορφής

$$y = A - \left(\frac{1}{2.3}\right) * \left(\frac{B}{C+x}\right) \quad (5.4)$$

Για ένα τυχαίο δίκτυο που δημιουργείται στο υλικό μας λόγω της ανομοιογένειάς του (αποτελείται από κόκκους και φράγματα [percolation theory]), η αγωγιμότητα ακολουθεί την παραπάνω συνάρτηση, όπου η παράμετρος  $C$  αναφέρεται στην θερμοκρασία κατά την οποία έχουμε σημαντική συνεισφορά στην αγωγιμότητα και αντιτίθεται στην κίνηση των φορέων μέσω του φαινομένου tunneling. Η παράμετρος  $B$  αναφέρεται στο φράγμα δυναμικού.

Συνολικά, παρατηρούμε ότι για χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς είναι συγκρίσιμη με τις τιμές που προκύπτουν για το  $\Delta\epsilon$ , οι οποίες έχουν καταγραφεί για τις διάφορες  $f_0$  (κορυφές αναφερόμενες στο χρόνο αποκατάστασης). Για υψηλές θερμοκρασίες

ο Mott και ο Davis κατέληξαν σε μια σχέση του χρόνου αποκατάστασης που αφορούσε τον διηλεκτρικό μηχανισμό ενός ηλεκτρονίου, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση R ανάμεσα σε δυο ενεργειακές καταστάσεις, και εισέρχεται διαμέσου των φραγμάτων δυναμικού με multi phonon assisted tunneling. Ο χρόνος αυτός είναι:

$$\tau = v_{ph}^{-1} \exp(2aR) \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (5.5)$$

όπου  $v_{ph}$  η συχνότητα δόνησης (αρκετά κοντά σε φωνονικές συχνότητες),  $a$  είναι το αντεστραμμένο μήκος εντοπισμού της κυματικής συνάρτησης ενός ηλεκτρονίου και το  $E$  είναι η ενεργό δύναμη. Όπως αναφέραμε παραπάνω για υψηλές θερμοκρασίες οι φορείς ακολουθούν την Arrhenius (5.2), η οποία γίνεται

$$f_0 = C e^{-\frac{E}{kT}} \quad (5.6)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν και την (5.4) καταλήγουμε στην

$$R = \frac{1}{2a} \ln\left(\frac{v_{ph}}{C}\right) \quad (5.7)$$

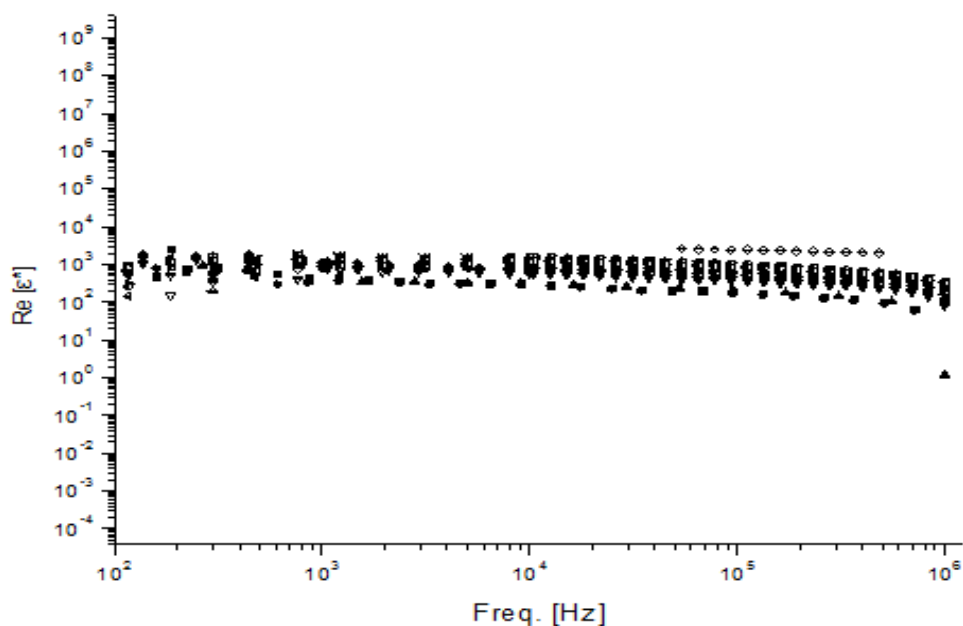
Οπότε λαμβάνουμε τιμές  $E=(0.3 \pm 0.1)$  meV και  $\ln C= (15.4 \pm 0.2)$  (C σε  $s^{-1}$ ). Τα πρωτόνια βρίσκονται κυρίως σε οξειδοαναγωγικά κέντρα κοντά σε άτομα αζώτου της αλυσίδας της πολυανιλίνης. Η κυματική εξίσωση των τοποθετημένων πολaronίων (τα οποία συμμετέχουν στην πόλωση, αλλά όχι στην αγωγιμότητα dc) έχει διαστάσεις συγκρίσιμες με την διάσταση ενός δακτυλιδιού ανιλίνης. Συνεπώς το μήκος εντοπισμού της είναι περίπου ίσου με  $a^{-1}=6.9$  Å. Μια τυπική τιμή φωνονικής συχνότητας για ένα αγωγίμο πολυμερές είναι  $v_{ph} \sim 10-40$  THz. Σύμφωνα με τις παραπάνω ενδεικτικές τιμές θα έχουμε  $R \sim 5-5.1$  nm. Η τελευταία τιμή είναι συγκρίσιμη με την διάμετρο του CNO και συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο παραπάνω μηχανισμός αποκατάστασης συνδέεται με τα CNOs.

Από τα παραπάνω μπορούμε επίσης να συμπεράνουμε ότι όσο στα CNOs αυξάνουμε την συνολική ενεργό αγωγιμότητα, παράλληλα δεν μεταβάλλουμε την ανομοιογένεια του υλικού μας, με αποτέλεσμα να παρατηρούμε φαινόμενα χωρητικότητας.



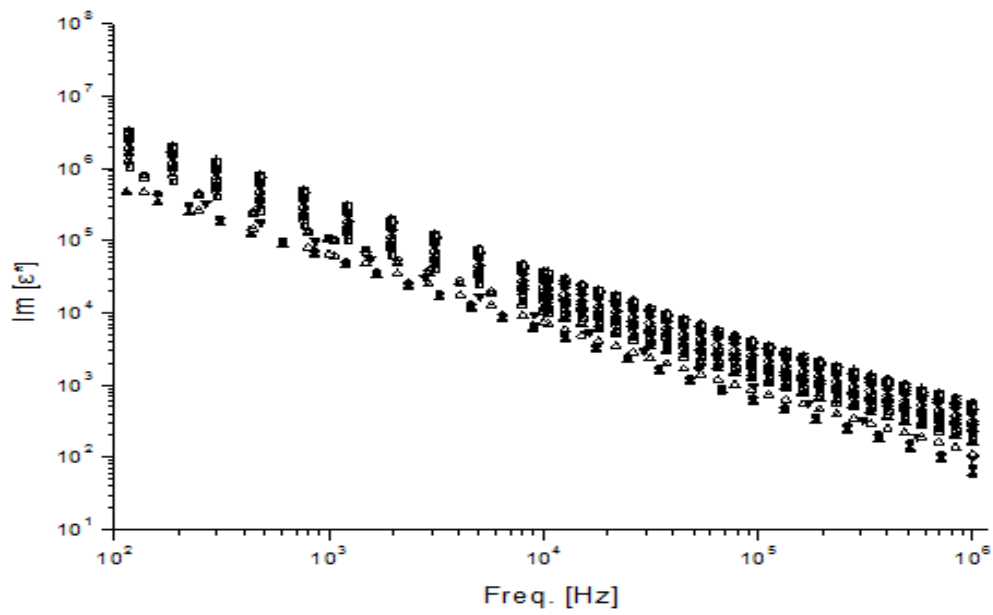
#### 4. Αποτελέσματα και Ανάλυση για Carbon Nano-Onions, polyaniline ανεπτυγμένο σε υμένιο

Από την καταγραφή των μετρήσεων μας και την επεξεργασία τους με το πρόγραμμα Origin, είχαμε τα παρακάτω αποτελέσματα ως προς την πραγματική και φανταστική τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας  $f$ . Παρακάτω παραθέτουμε τις ισόθερμες συναρτήσει της συχνότητας



Γράφημα 9: Ισόθερμες πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας, οι οποίες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες από κάτω προς τα πάνω, 16K, 23K, 30K, 40K, 50K, 60K, 70K, 80K, 90K, 100K, 110K, 120K, 130K, 150K, 170K, 190K, 210K, 230K, 250K, 270K και 294 K.

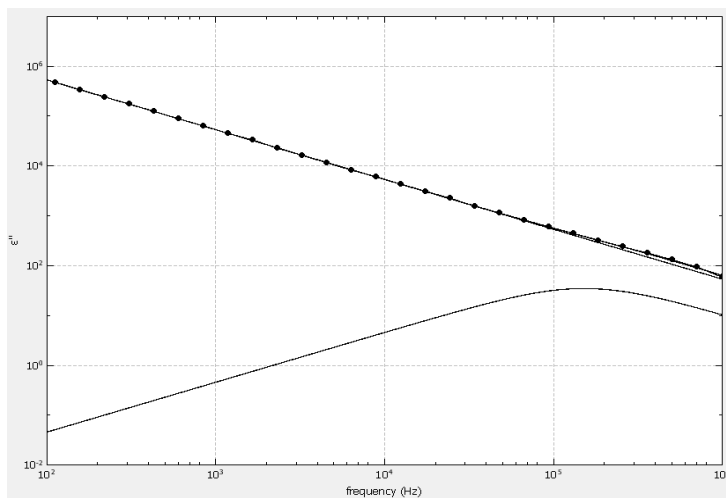
Και στην συνέχεια το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς



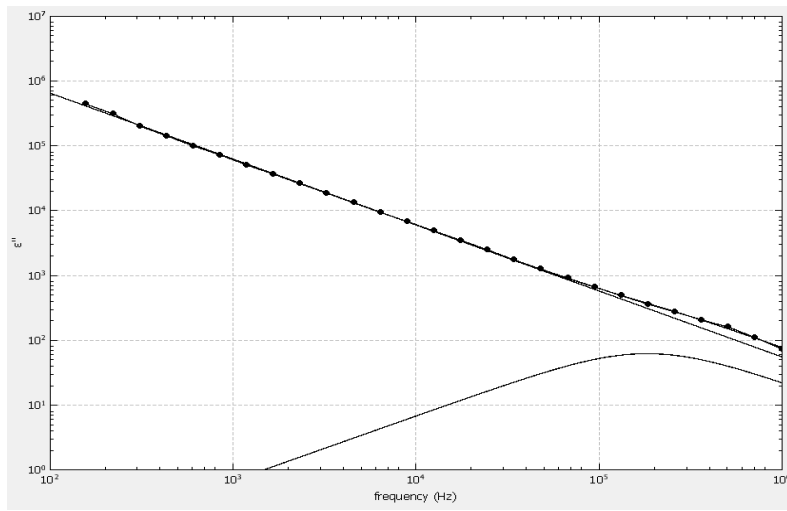
Γράφημα 10: Ισόθερμες φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσεως της συχνότητας, οι οποίες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες από κάτω προς τα πάνω, 16K, 23K, 30K, 40K, 50K, 60K, 70K, 80K, 90K, 100K, 110K, 120K, 130K, 150K, 170K, 190K, 210K, 230K, 250K, 270K και 294 K.

Στην συνέχεια επεξεργαστήκαμε για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά, το  $\epsilon''$  συναρτήσεως της συχνότητας με την βοήθεια του Grafity και συγκεκριμένα είχαμε

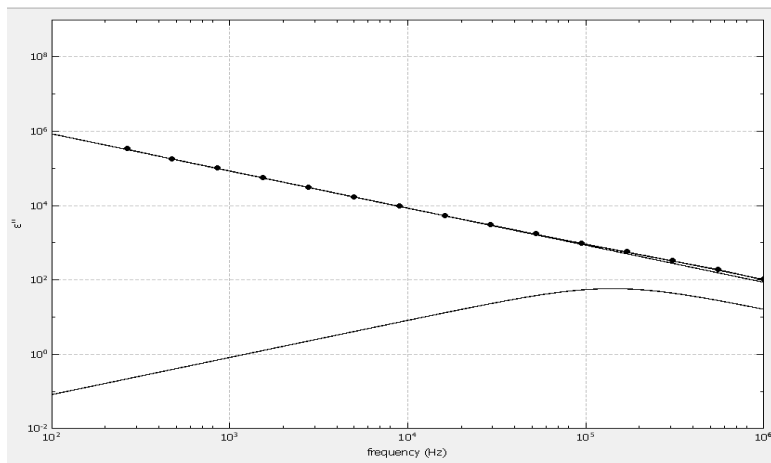
16 K



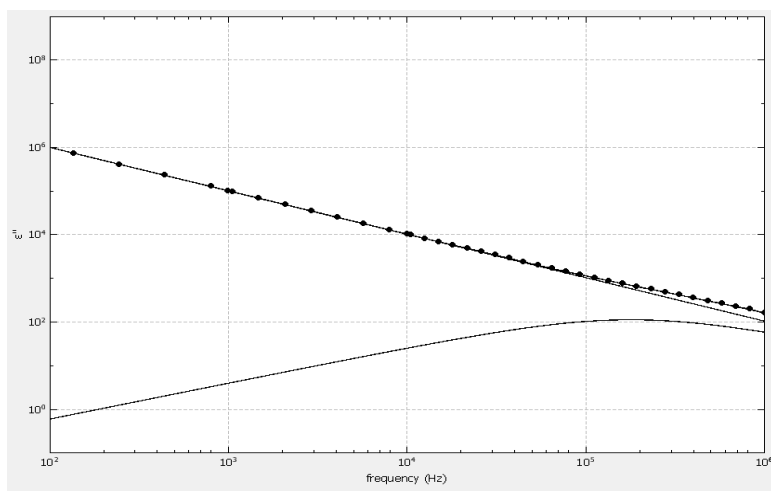
30 K



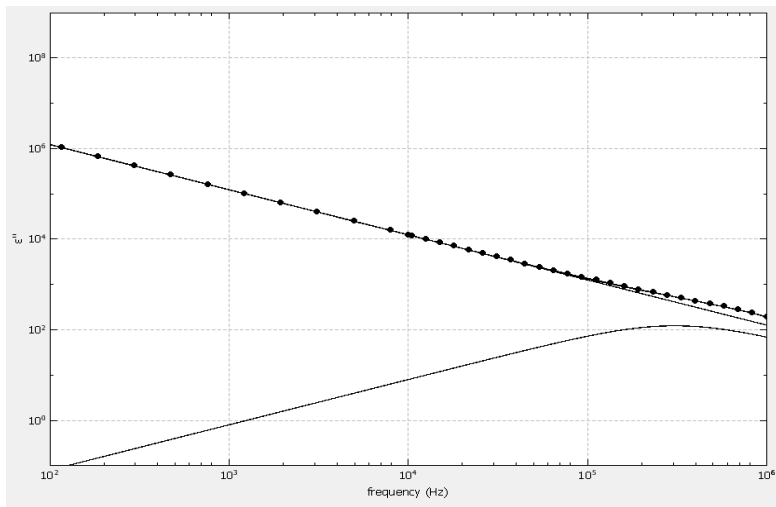
40 K



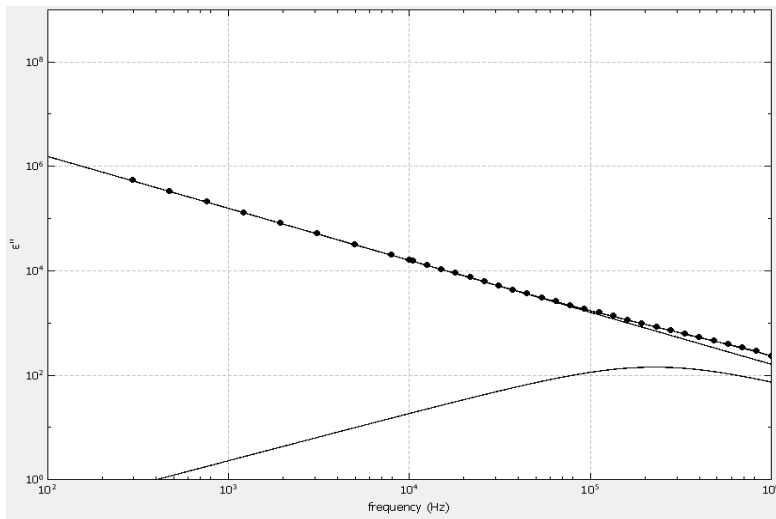
60 K



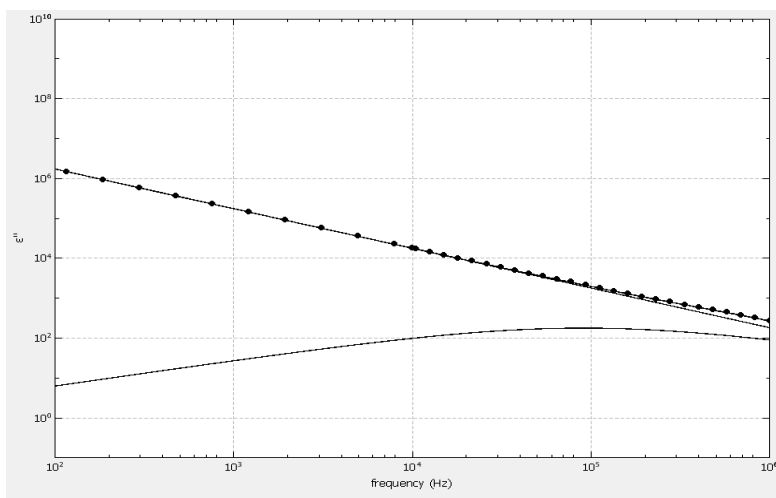
80 K



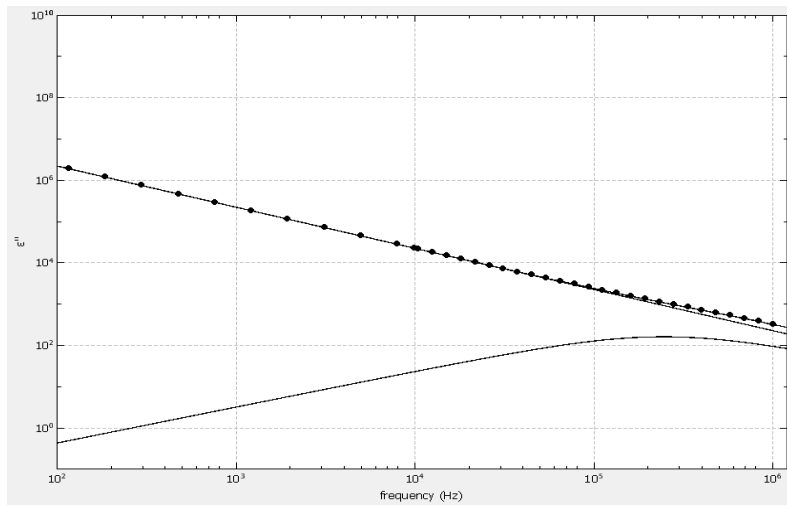
100 K



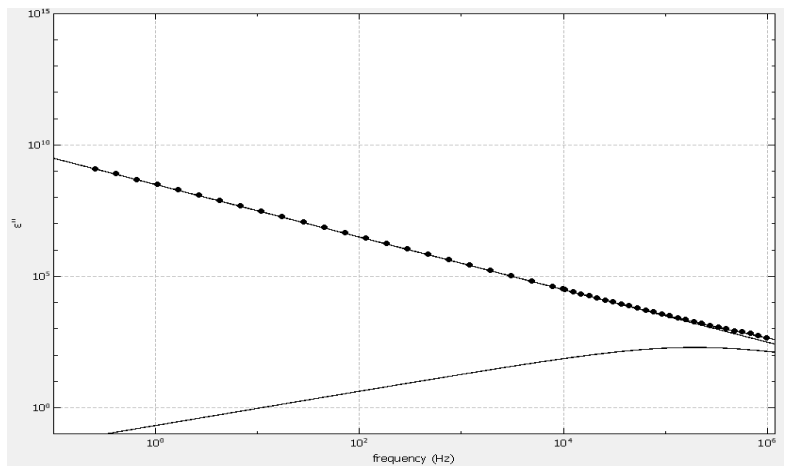
120 K



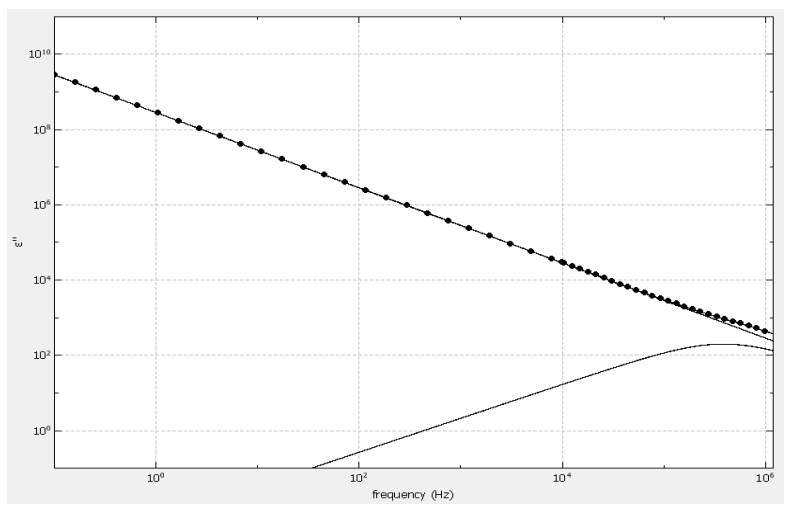
140 K



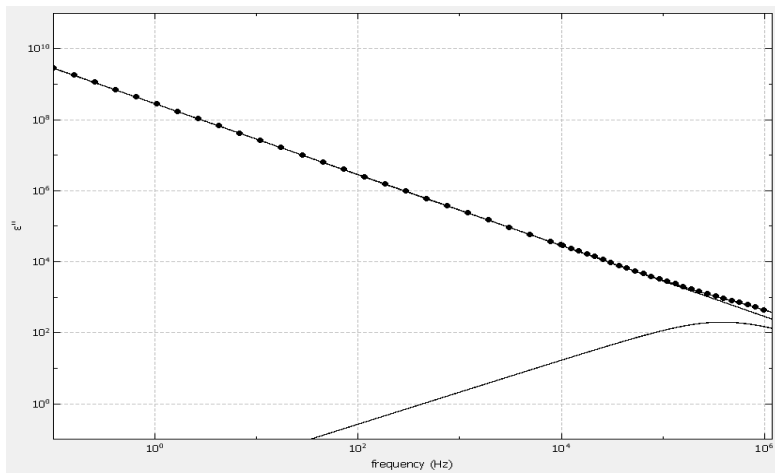
160 K



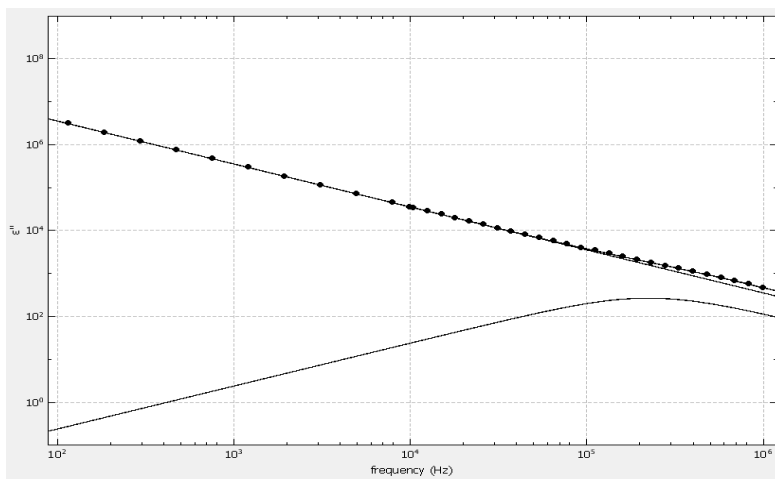
180 K



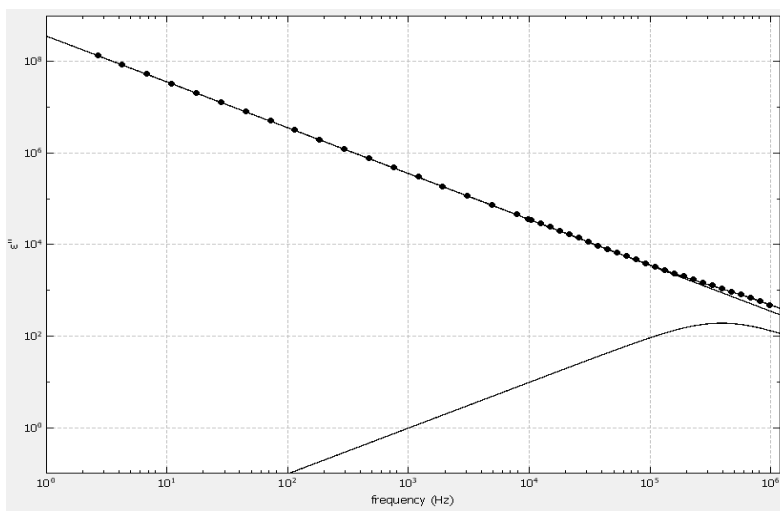
200 K



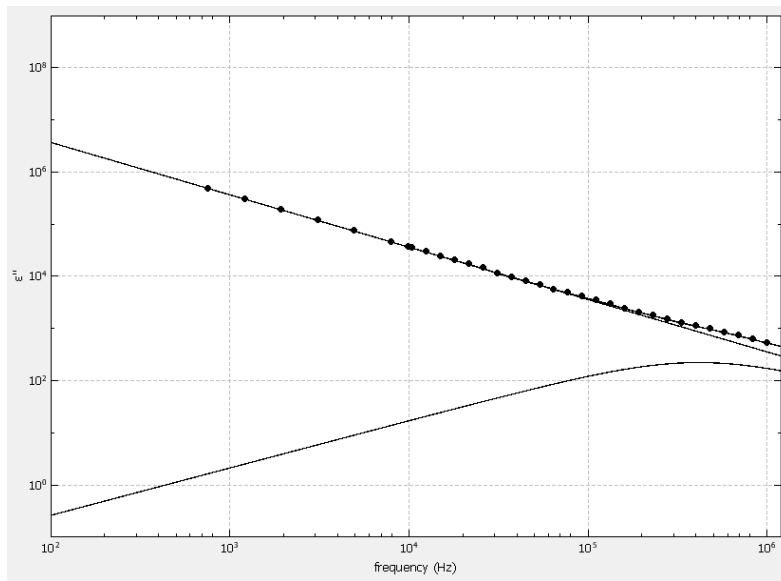
220 K



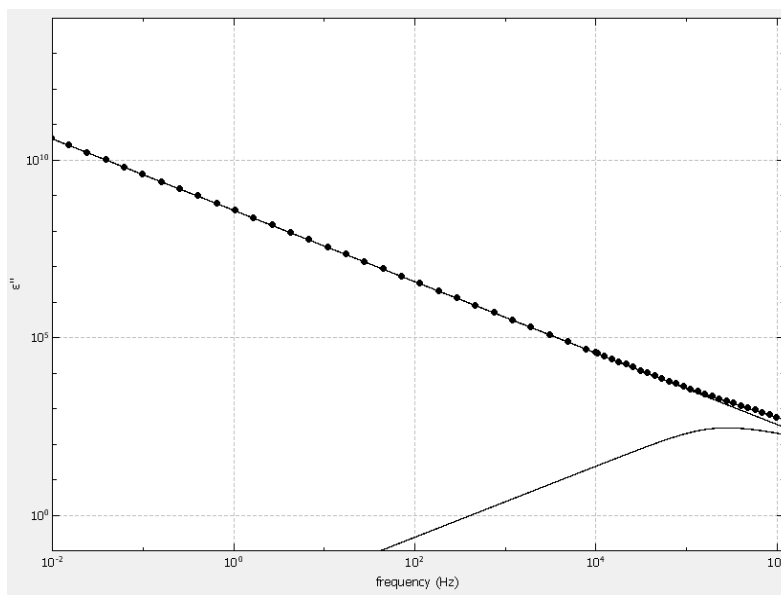
240 K



260 K

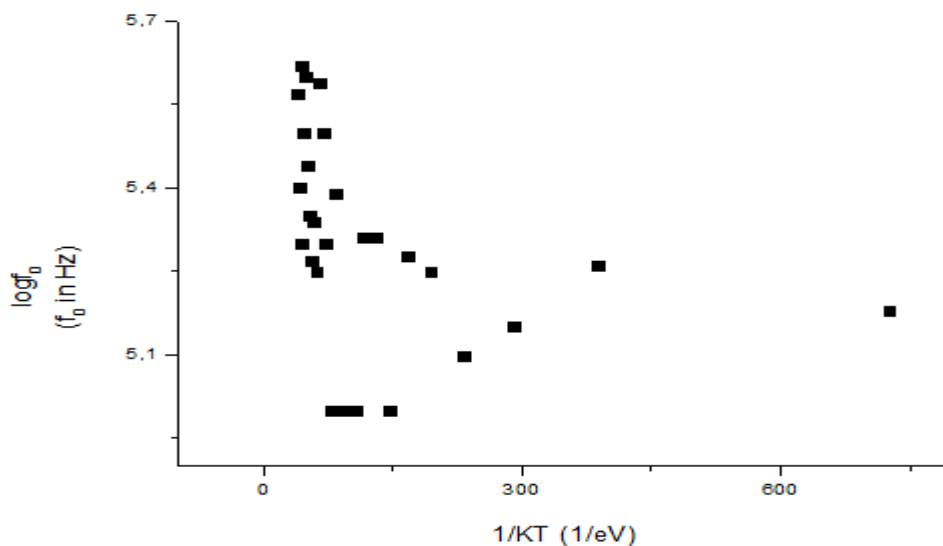


293 K



## 4.1 Συζήτηση – Συμπεράσματα

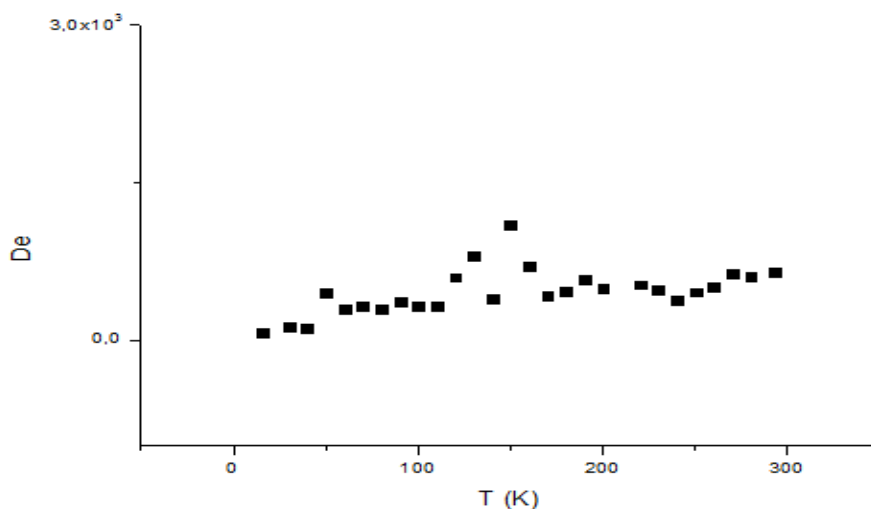
Όπως παρατηρούμε στις παραπάνω ισόθερμες γραφικές παραστάσεις υπάρχει μια σταθερότητα της τιμής που συναντάμε την κορυφή  $f_0$ , συνεπώς και του μηχανισμού που μπορεί να υπάρχει. Λογαριθμίζοντας την  $f_0$  και παραθέτοντάς την συναρτήσει της θερμικής ενέργειας, προκύπτει



Γράφημα 11:  $\log f_0$  συναρτήσει της αντίστροφης θερμικής ενέργειας των φορέων

Από την παραπάνω γραφική παράσταση, δεν μπορούμε να συμπεράνουμε την ύπαρξη κάποιου άλλου μηχανισμού, πέρα από την multi phonon assisted tunneling για υψηλές θερμοκρασίες, η οποία υπακούει στο νόμο του Arrhenius.

Επιπλέον από τις τιμές  $\Delta e$  που λάβαμε από τις μεμονωμένες ισόθερμες γραφικές παραστάσεις, διακρίνουμε:

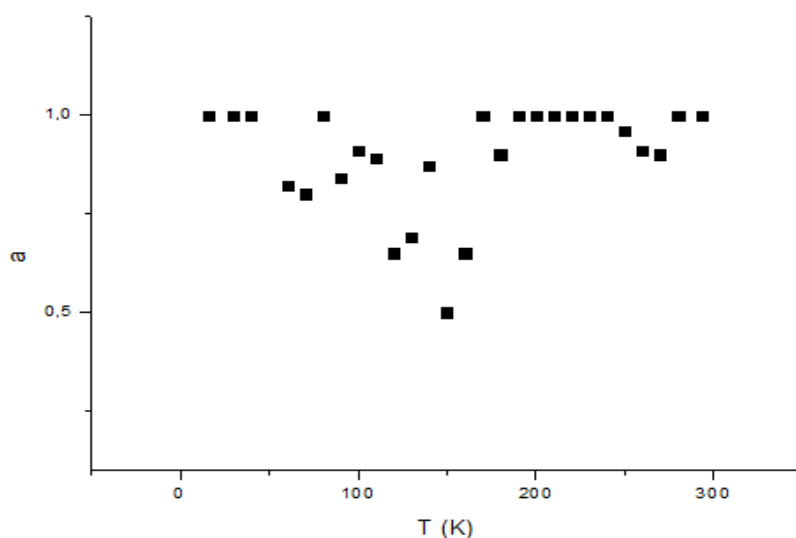


Γράφημα 12:  $\Delta e$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$



Φαίνεται ότι η ενέργεια που απορροφά το σύστημα είναι πολύ μικρή για τις περισσότερες θερμοκρασίες  $T$  με εξαίρεση τις θερμοκρασίες μεταξύ 120 K και 170 K, όπου έχουμε μεγαλύτερες τιμές  $\Delta\epsilon$ . Συνεπώς στην περίπτωση του Carbon Nano Onion διαμορφωμένο σε υμένιο δεν υπάρχει κάποιος ισχυρός διηλεκτρικός μηχανισμός που να εκδηλώνεται με την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Επιπλέον, στα υμένια, οι βαθμοί ελευθερίας των κινούμενων φορέων που συνιστούν τόσο την αγωγιμότητα όσο και τον διηλεκτρικό μηχανισμό αποκατάστασης, είναι διαφορετικοί από ένα τρισδιάστατο υλικό.

Αντίστοιχα και για τον παράγοντα  $a$ , μέσω της γραφικής παράστασης

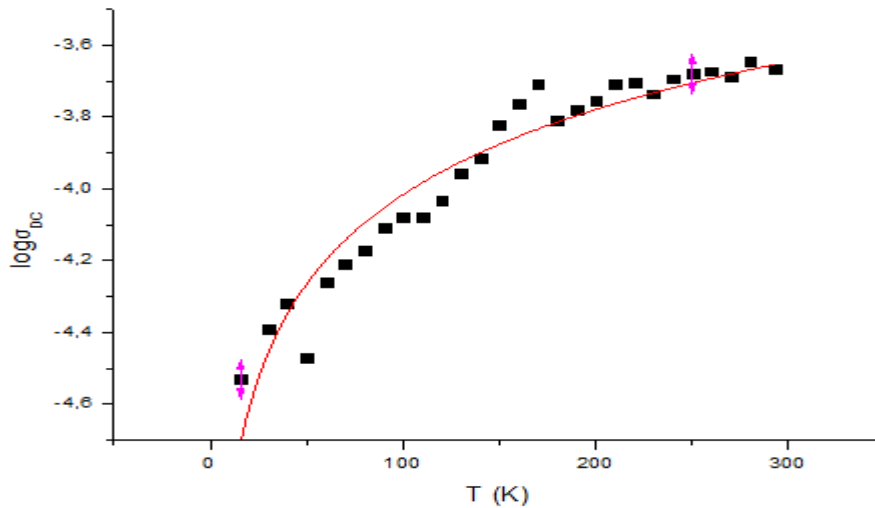


Γράφημα 13: παράγοντας  $a$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$

Από το παραπάνω γράφημα βλέπουμε ότι υπάρχει διαφοροποίηση του  $a$  για εκείνες τις θερμοκρασίες με μεγαλύτερο  $\Delta\epsilon$ . Για τιμές  $a=1$ , το μοντέλο μας συμπίπτει με το θεωρητικό μοντέλο του Debye.

Η κρίσιμη θερμοκρασία που έχουμε μια διαφοροποίηση παρατηρείται γύρω στους 150 K, ύστερα από μελέτη των γραφημάτων 11, 12 & 13.

Ως προς την αγωγιμότητα του δείγματος προκύπτει



Γράφημα 14:  $\log\sigma_{DC}$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας

Η παραπάνω γραφική παράσταση ακολουθεί συνάρτηση της μορφής

$$y = A - \left(\frac{1}{2.3}\right) * \left(\frac{B}{C+x}\right) \quad (6.1)$$

Υπάρχει μια αυξητική τάση ανάλογη με την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος.

Συνεπώς, το υλικό μας είναι αγώγιμο, ενώ παράλληλα διαπιστώνουμε από την γραφική παράσταση του  $\Delta\epsilon$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας, πως η απορρόφηση ενέργειας από πιθανούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς είναι μικρή, σχεδόν μηδενική. Συνεπώς, η αγωγιμότητα υπερिशύει της χωρητικότητας. Συμπερασματικά, το Carbon Nano Onion αναπτυγμένο σε υμένιο, δεν παρουσιάζει τις ιδιότητες που παρατηρήσαμε στην περίπτωση του δοκιμίου CNO σε τρεις διαστάσεις. Δηλαδή το υλικό μας σε υμένιο δεν παρουσιάζει χαρακτηριστικά αγώγιμου υλικού με χαρακτηριστικά πυκνωτή μαζί.

## Εφαρμογές

Σύνθετα νανοσωματίδια, όπως αυτό που παρουσιάσαμε παραπάνω μπορούν να έχουν ποικίλες εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως

Φαρμακευτική & Ιατρική: προσαρμόζοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων στο μέγεθος του μορίου, έχουμε τη δυνατότητα να στείλουμε κατευθείαν φάρμακο στο κύτταρο που παρουσιάζει πρόβλημα μέσα στο σώμα. Με την τελειοποίηση της μεθόδου αυτής, θα μπορέσουμε να μειώσουμε τις φαρμακευτικές αγωγές που προκαλούν καταστροφή σε υγιή ιστό, όπως στις χημειοθεραπείες, στοχεύοντας κατευθείαν στον προβληματικό ιστό.

Καθαρισμός Υδάτων: μια πρόκληση είναι η απομάκρυνση των βιομηχανικών αποβλήτων, όπως ο καθαριστικός διαλύτης ονομαζόμενος CTE. Τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να προκαλέσουμε χημική αντίδραση στο μολυσμένο νερό καθιστώντας το ακίνδυνο.

Γενικά με την νανοτεχνολογία, εφαρμογές συναντάμε στα:

Ηλεκτρονική: η ανάπτυξη των νανσωματιδίων και της νανοτεχνολογίας γενικά μπορεί να δώσει απαντήσεις σε ερωτήματα της ηλεκτρονικής, σχετικά με την βελτίωση της απόδοσης των ηλεκτρονικών συσκευών και την παράλληλη μείωση του βάρους και του μεγέθους τους.

Τρόφιμα: στη τεχνολογία τροφίμων, η νανοτεχνολογία μπορεί να βρει εφαρμογή από την ανάπτυξη έως και την συσκευασία των τροφίμων.

Επιπλέον άλλοι τομείς είναι οι Fuel cells, Solar cells, Μπαταρίες, Διαστημική τεχνολογία,

Νευροεπιστήμες: τα νανουλικά μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα βιολογικά συστήματα σε μοριακό επίπεδο, με αποτέλεσμα να μπορούν να διεγείρουν, να ανταποκριθούν και να αλληλεπιδρούν με στοχευόμενα κύτταρα και ιστό, κάτω από ελεγχόμενη δράση, ώστε να προκαλούν επιθυμητή φυσιολογική ανταπόκριση, ενώ περιορίζουμε τις ανεπιθύμητες επιδράσεις. Σε πολλές εφαρμογές χρησιμοποιούν τη νανοτεχνολογία ως εργαλείο, μιας και χρειάζονται νανοσωματίδια που να παρέχουν ημιαγωγικές κβαντικές τελείες, ενεργοποιημένες χημικά. Γενικά στην κλινική νευροεπιστήμη, ο στόχος είναι ο περιορισμός και η αντιστροφή των καταστάσεων στις νευροπαθολογικές ασθένειες. Ο στόχος είναι, μέσω των νανοσωματιδίων να μπορέσουμε να υποστηρίξουμε και να προωθήσουμε την ανασυγκρότηση του νευρικού συστήματος, ακόμα και να προστατεύσουμε το νευρικό ιστό με την στοχευόμενη διανομή φαρμάκων και μικρομορίων κατά μήκος του BBB (blood brain barrier), μέσω των παραγώγων πολυστρωματικών φουλερενίων. Σε πρόσφατο δεκαετές πρόγραμμα η νανοτεχνολογία θα παρέχει τις υπηρεσίες της για την αποτελεσματική χαρτογράφηση του ανθρώπινου εγκέφαλου.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [CHR 02]: Kim Christensen, Percolation Theory (2002)
- [DHM 07] : Juan Luis Delgado, M Angeles Herranz and Nazario Martin, The nano-forms of carbon, J. Mater. Chem., 18, 1417 (2007)
- [FGP 08]: Stefano Frabboni, Gian Carlo Gazzadi and Giulio Pozi, Applied Physics Letters 93, 073108 (2008)
- [HMS 00]: Alan J. Heeger, Alan G. MacDermid, Hideki Shirakawa, The Nobel Prize in Chemistry : Conductive polymers (2000)
- [McG 13]: John K. McDonough and Yury Gogotsi, Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical application, The Electrochemical Society Interface, 61 (2013)
- [MKB 14]: J. Macutkevici, I. Krnauskaite, J. Banys, S. Moseenkov, V. kuznetsov and O. Shenderova, Journal of Applied physics 115,213702 (2014)
- [PAR 13]: Fabio Parigi, Electrical Engineering Theses and Dissertation (2013)
- [PMP 12]: Marta E. Plonska-Brzezinska, Julia Mazurczyk, Barbara Palys, Joanna Breczko, Andrzej Lapinski, Alina T. Dubis and Luis Echegoyen, Chem. Eur. J., 18, 2600 (2012)
- [SAK 98]: S. Sakkopoulos and E. Vitoratos, Conductive polymers (1998)
- [SHE 80]: Ping Sheng, Physical Review B, 21,2180 (1980)
- [SIL 06]: Gabriel A. Silva, Nature Publishing Group, Volume 7 (2006)
- [SKA]: D. Skarlatos, University of Patras, Electromagnetism, Dielectrics
- [STE 09]: Jeffrey E. Steif , A mini course of percolation theory (2009)
- [TON 87]: M. P. Tonkonogov and V. Ya. Medvedev, Effect tunneling on dielectric relaxation, Plenum Publishing Corporation, No.2, 122 (1987)
- <http://wwwf.imperial.ac.uk/~mgastner/percolation/percolation.html>
- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a9878?lang=en&region=GR>

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται ένα σύνθετο υλικό αποτελούμενο από πολυστρωματικά φουλερένια και πολυανιλίνη και το ίδιο σύνθετο υλικό ανεπτυγμένο σε υμένιο. Μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, εξετάζουμε τις δυο περιπτώσεις των σύνθετων υλικών σε πεδίο συχνοτήτων από  $10^{-3}$  έως  $10^6$  Hz και για θερμοκρασίες από 16 K μέχρι θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από την επεξεργασία των μετρήσεων που λάβαμε, παρουσιάζουμε τις παρατηρήσεις μας ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας στον διηλεκτρικό μηχανισμό και στην αγωγιμότητα των φορέων των δυο σύνθετων υλικών και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα. Στην συνέχεια, αναλύουμε τα δεδομένα μας και συγκρίνουμε την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς με την δομή των ομόκεντρων πολυστρωματικών Nano-οπίων. Με βάση τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το σύνθετο υλικό που μελετάμε παρέχει έναν πολυστρωματικό πυκνωτή, σε αντίθεση με το δεύτερο που δεν εκδηλώνει τις ίδιες ιδιότητες. Τα αποτελέσματα που δίδονται για το πρώτο εξεταζόμενο υλικό, οφείλονται στον δυϊσμό που παρουσιάζει το υλικό, ως προς την αγωγιμότητα και την χωρητικότητα, δηλαδή την ικανότητά του να παγιδεύει ηλεκτρόνια και παράλληλα να τα διοχετεύει σε ένα αγωγίμο δίκτυο, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή. Σύνθετα υλικά σαν αυτά που μελετάμε παρουσιάζουν επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω του ότι είναι υδατοδιαλυτά και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως βιοσυμβατά ηλεκτρόδια σε επιστημονική έρευνα. Ακόμα βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική και την θεραπευτική.