

Κεφάλαιο 1: Θεωρία

1.1 Στοιχεία Ηλεκτρομαγνητισμού

Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων με την ύλη περιγράφεται από τις εξισώσεις του Maxwell (1.1-1.4)

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_e \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.4)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, το \mathbf{E} και το \mathbf{H} περιγράφουν το ηλεκτρικό [Vm^{-1}] και το μαγνητικό [Am^{-1}] πεδίο, το \mathbf{D} τη διηλεκτρική μετατόπιση [Asm^{-2}], το \mathbf{B} την μαγνητική επαγωγή [Vsm^{-2}], το \mathbf{J} την πυκνότητα ρεύματος [Am^{-2}] και το ρ_e την πυκνότητα φορτίων.

Έστω ότι έχουμε ένα κομμάτι υλικού, το οποίο αποτελείται από άτομα, μόρια ή ιόντα. Εντός αυτού, υπάρχουν ηλεκτρόνια τα οποία είναι είτε δέσμια σε συγκεκριμένα άτομα, είτε ελεύθερα να κινούνται. Τα ηλεκτρόνια, λόγω του ηλεκτρικού πεδίου, θα τείνουν να κινηθούν. Η πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος μεταβάλλεται ευθέως ανάλογα με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου:

$$\mathbf{J}_c = \sigma_{dc} \mathbf{E} \quad (1.5)$$

όπου σ_{dc} είναι μια σταθερά αναλογίας, και ονομάζεται dc αγωγιμότητα. Η dc αγωγιμότητα παρέχει ένα μέσο του πόσο γρήγορα ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να ρέει εντός του υλικού. Ορίζεται ως

$$\sigma_{dc} = -q\mu_e \quad (1.6)$$

όπου q και μ_e το φορτίο και η ευκινησία του ηλεκτρονίου.

Με ανάλογο τρόπο η πυκνότητα ηλεκτρικής ροής μεταβάλλεται ανάλογα με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου έτσι ώστε:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (1.7)$$

Εδώ το ϵ είναι μια σταθερά αναλογίας, που ονομάζεται διαπερατότητα.

Αν θεωρήσουμε αρμονικώς μεταβαλλόμενα πεδία $\sim \exp(-i\omega t)$ η (1.2) γράφεται:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + i\omega \mathbf{D} \quad (1.8)$$

\mathbf{J} είναι η πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου και αποτελείται από δύο κομμάτια. Το πρώτο είναι η \mathbf{J}_i , που οφείλεται στη διέγερση του συστήματος από εξωτερική πηγή, ενώ το δεύτερο η \mathbf{J}_c (Σχέση 1.6)

που προκαλείται από την εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι έχουμε

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_i + \mathbf{J}_e + i\omega \mathbf{D} \quad (1.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_i + \sigma_s \mathbf{E} + i\omega \mathbf{D} \quad (1.10)$$

Όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τα δίπολα προσανατολίζονται. Το γεγονός αυτό προσθέτει έναν όρο στην πυκνότητα ηλεκτρικής ροής, ο οποίος έχει την ίδια διεύθυνση με αυτή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (1.11)$$

Ο όρος χ_e είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα και είναι μια σταθερά αναλογίας μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και του τμήματος της πυκνότητας ηλεκτρικής ροής που προκαλείται από την παρουσία του διηλεκτρικού. Η εξίσωση μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (1.12)$$

όπου ϵ_r η σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου και εν γένει είναι σύνθετη ποσότητα. Έστω ότι εφαρμόζεται εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε ένα δίπολο. Όταν το πεδίο επιδράσει στο δίπολο, αυτό περιστρέφεται για να ευθυγραμμιστεί με το πεδίο. Όσο περνάει ο χρόνος, το ηλεκτρικό πεδίο αλλάζει διεύθυνση και το δίπολο πρέπει να περιστραφεί ξανά για να παραμείνει ευθυγραμμισμένο με το πεδίο με την "σωστή" πολικότητα. Ενώ περιστρέφεται, χάνεται ενέργεια μέσω της παραγωγής θερμότητας (τριβή), και της επιτάχυνσης και επιβράδυνσης της περιστροφικής κίνησης του διπόλου. Ο βαθμός στον οποίο το δίπολο είναι εκτός φάσης με το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο και οι απώλειες που προκύπτουν, καθορίζουν πόσο μεγάλο θα είναι το φανταστικό μέρος της διαπερατότητας σαν συνάρτηση του υλικού και της συχνότητας. Όσο μεγαλύτερο το φανταστικό μέρος, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια χάνεται μέσω της κίνησης, και τόσο λιγότερη ενέργεια είναι διαθέσιμη να διαδοθεί πέρα από το δίπολο. Επομένως το φανταστικό μέρος της σχετικής διαπερατότητας σχετίζεται άμεσα με τις απώλειες του συστήματος.

Για την αναπαράσταση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της απόλυτης διαπερατότητας, χρησιμοποιείται η ακόλουθη συνθήκη:

$$\epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.13)$$

και αν αντικαταστήσουμε στην 1.10:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_i + (\sigma_{dc} + \omega\epsilon'') \mathbf{E} + i\omega\epsilon' \mathbf{E} \quad (1.14)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_i + \sigma' \mathbf{E} + i\omega\epsilon' \mathbf{E} \quad (1.15)$$

όπου ορίσαμε μια ενεργό αγωγιμότητα σ' ως:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + \omega\epsilon'' \quad (1.16)$$

όπου $\omega = 2\pi f$ η γωνιακή συχνότητα.
Επιστρέφοντας στην Σχέση 1.15,

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_i + i\omega\epsilon' \left(1 - i \frac{\sigma'}{\omega\epsilon'} \right) \mathbf{E} \quad (1.17)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_i + i\omega\epsilon' (1 - i \tan \delta) \mathbf{E} \quad (1.18)$$

όπου ορίσαμε την εφαπτομένη απωλειών $\tan \delta$ ως:

$$\tan \delta = \frac{\sigma'}{\omega\epsilon'} \quad (1.19)$$

Επεκτείνοντας την σχέση 1.18,

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_i + i\omega\epsilon' \left(1 - i \frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon'} - i \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) \mathbf{E} \quad (1.20)$$

Η τελευταία εξίσωση κάνει φανερό την συνεισφορά δύο όρων στην εφαπτομένη απωλειών. Ο πρώτος όρος, $\sigma_{dc}/\omega\epsilon'$, περιγράφει τις απώλειες λόγω συγκρούσεων των ηλεκτρονίων με άλλα ηλεκτρόνια και άτομα. Αν ένα υλικό έχει υψηλή αγωγιμότητα, τα φορτία ρέουν εντός του εύκολα χωρίς πολλές συγκρούσεις. Στους αγωγούς επομένως, αυτός ο όρος κυριαρχεί του ϵ''/ϵ' .

Ο όρος ϵ''/ϵ' περιγράφει πόση ενέργεια που παρέχεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο χάνεται υπό την μορφή κινητικής ενέργειας και θερμότητας. Στα διηλεκτρικά, αυτός ο όρος συνήθως κυριαρχεί του $\sigma_{dc}/\omega\epsilon'$. Στα μέταλλα, το πραγματικό μέρος της διαπερατότητας είναι συνήθως ίσο με την διαπερατότητα του κενού, και το φανταστικό μέρος είναι συνήθως μηδέν. Οι ημιαγωγοί διατηρούν μια ισορροπία ανάμεσα στους δύο όρους.

Για ένα μέταλλο λοιπόν, η ενεργός αγωγιμότητα οφείλεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων, και ο όρος που εξαρτάται από την πόλωση γίνεται αγνοήσιμος. Η εξίσωση Maxwell (Σχέση 1.21) γράφεται τότε:

$$\nabla \times \mathbf{H} \approx \mathbf{J}_i + (i\omega\epsilon_0 + \sigma_{dc}) \mathbf{E} \quad (1.21)$$

Για ένα διηλεκτρικό, η ενεργός αγωγιμότητα οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην απώλεια πόλωσης (κίνηση διπόλων), και ο όρος $\sigma_{dc}/\omega\epsilon'$ απαλείφεται:

$$\nabla \times \mathbf{H} \approx \mathbf{J}_i + i\omega\epsilon' \left(1 - i \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) \mathbf{E} \quad (1.22)$$

Ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος της σχέσης 1.16 είναι η στατική (dc) αγωγιμότητα, επομένως μπορούμε να ορίσουμε τον τελευταίο όρο σαν την αγωγιμότητα λόγω μεταβαλλόμενου πεδίου. Επομένως [BAL],

$$\sigma' = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} \quad (1.13)$$

1.2.1 Διηλεκτρική Πόλωση υπό σταθερό ηλεκτρικό πεδίο

Όταν ένα υλικό τοποθετείται σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E , αποκτά μη-μηδενική μακροσκοπική διπολική ροπή. Αυτό σημαίνει ότι το διηλεκτρικό έχει πολωθεί υπό την επίδραση

του πεδίου. Η πόλωση P του υλικού μπορεί να παρουσιαστεί με απλό τρόπο ως

$$P = \frac{\langle M \rangle}{V} \quad (2.1)$$

όπου $\langle M \rangle$ είναι η μακροσκοπική διπολική ροπή υλικού όγκου V . Η μακροσκοπική αυτή διπολική ροπή δημιουργείται τόσο από μόνιμα μικρο-δίπολα (πχ συζευγμένα αντίθετα φορτία) όσο και από δίπολα τα οποία δεν ανήκουν στην παραπάνω κατηγορία. Σε γραμμική προσέγγιση η μακροσκοπική πόλωση του διηλεκτρικού είναι ανάλογη της έντασης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου E :

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ik} E_k \quad (2.2)$$

όπου χ_{ik} ο τανυστής της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας του υλικού και $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού. Αν το διηλεκτρικό είναι ομογενές και ισότροπο, το χ είναι μονόμετρο μέγεθος και η εξίσωση 2.2 έρχεται στην πιο απλή μορφή:

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2.3)$$

Σύμφωνα με την μακροσκοπική προσέγγιση Maxwell, η ύλη συμπεριφέρεται σαν συνεχές και το πεδίο εντός της ύλης είναι το άμεσο αποτέλεσμα της διηλεκτρικής μετατόπισης D :

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.4)$$

Για ένα ομογενές και ισότροπο διηλεκτρικό μέσο, τα διανύσματα D , E και P έχουν την ίδια κατεύθυνση και η επιδεκτικότητα εξαρτάται από την συνιστώσα, επομένως

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon_0 \epsilon E \quad (2.5)$$

όπου $\epsilon = 1 + \chi$ η σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα. Συμβατικά καλείται επίσης διηλεκτρική σταθερά, επειδή στο γραμμικό σύστημα είναι ανεξάρτητη της έντασης του πεδίου. Ωστόσο, μπορεί να είναι συνάρτηση πολλών επιπλέον μεταβλητών. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του χρονικά μεταβαλλόμενου πεδίου εξαρτάται από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου, την θερμοκρασία του υλικού, την πυκνότητα του υλικού (ή την πίεση που ασκείται στο δείγμα), την χημική σύσταση του υλικού κ.α.

Τύποι Πόλωσης

Για ομογενές και ισότροπο σύστημα υπό στατικό ηλεκτρικό πεδίο, από τις 2.3-2.5 έχουμε

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E \quad (2.6)$$

Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο τροφοδοτεί την πόλωση μέσω των εξής μηχανισμών:

Πόλωση παραμόρφωσης : Μπορεί να χωριστεί σε δύο ανεξάρτητα είδη πόλωσης

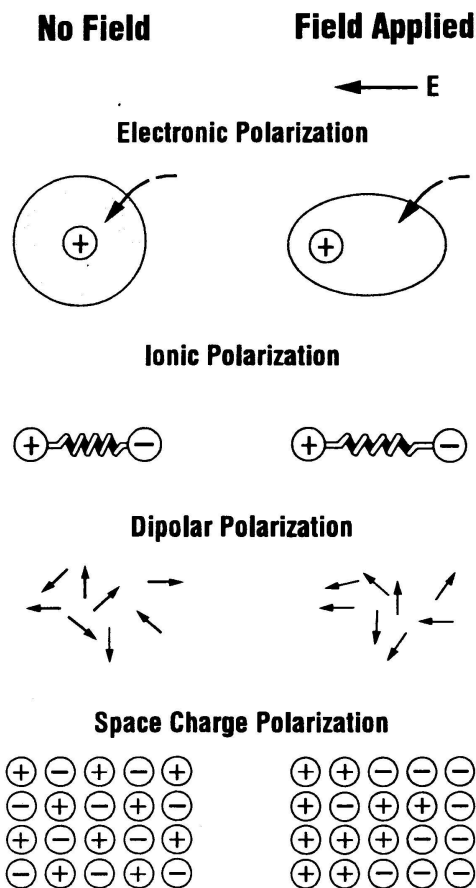
Ηλεκτρονιακή πόλωση – η μετατόπιση του πυρήνα και των ηλεκτρονίων στο άτομο υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρότερη μάζα σε σχέση με τον πυρήνα, έχουν πολύ πιο έντονη απόκριση στις αλλαγές του πεδίου.

Ατομική πόλωση – η μετατόπιση των ατόμων ή ομάδας ατόμων στο μόριο υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Πόλωση προσανατολισμού : Το ηλεκτρικό πεδίο τείνει να κατευθύνει τα μόνιμα δίπολα. Η

περιστροφή δρα ενάντια στην θερμική κίνηση των μορίων. Επομένως, η πόλωση προσανατολισμού είναι ισχυρά εξαρτώμενη από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και από τη θερμοκρασία.

Ιοντική πόλωση : Σε ένα ιοντικό πλέγμα, τα θετικά ιόντα μετατοπίζονται στην κατεύθυνση ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, ενώ τα αρνητικά ιόντα στην αντίθετη κατεύθυνση, δίνοντας σαν αποτέλεσμα μια διπολική ροπή σε ολόκληρο το υλικό. Η ιοντική πόλωση παρουσιάζει μόνο μικρή θερμοκρασιακή εξάρτηση και καθορίζεται κυρίως από την φύση της διεπιφάνειας όπου τα ιόντα μπορούν να συσσωρευτούν.



Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης [ELC].

Υποθέτουμε ότι η πόλωση \mathbf{P} μπορεί να διαχωριστεί σε δύο τμήματα: την επαγόμενη πόλωση \mathbf{P}_a , η οποία προκαλείται από φαινόμενα μεταφοράς, και την πόλωση διπόλων \mathbf{P}_μ , που προκαλείται από τον προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων. Πρέπει να σημειωθεί πως στην περίπτωση της ιοντικής πόλωσης η μεταφορά φορέων φορτίου και η παγίδευσή τους δημιουργεί επίσης επαγόμενη πόλωση.

$$\mathbf{P}_a + \mathbf{P}_\mu = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \mathbf{E} \quad (2.7)$$

Τα διηλεκτρικά μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες: τα πολικά και τα μη-πολικά. Πολικό διηλεκτρικό είναι ένα διηλεκτρικό στο οποίο τα επιμέρους μόρια έχουν μια μόνιμη διπολική ροπή ακόμα και υπό την απουσία ενός εφαρμοζόμενου πεδίου, πχ το κέντρο του θετικού φορτίου είναι μετατοπισμένο από το κέντρο του αρνητικού φορτίου. Μη πολικό διηλεκτρικό είναι αυτό του οποίου τα μόρια δεν έχουν διπολική ροπή εκτός αν αυτά υπόκεινται

σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

1.2.2 Διηλεκτρική πόλωση υπό χρονοεξαρτώμενα ηλεκτρικά πεδία

Όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοστεί σε ένα διηλεκτρικό, η πόλωση του υλικού έρχεται σε ισορροπία όχι ακαριαία, αλλά εντός ενός χρονικού διαστήματος. Με ανάλογο τρόπο, όταν το πεδίο ξαφνικά απομακρυνθεί, η καταστροφή της πόλωσης λόγω θερμικών κινήσεων ακολουθεί τον ίδιο νόμο όπως η συνάρτηση χαλάρωσης της διηλεκτρικής πόλωσης $\varphi(t)$:

$$\varphi(t) = \frac{\mathbf{P}(t)}{\mathbf{P}(0)} \quad (2.8)$$

όπου $\mathbf{P}(t)$ ένα χρονικώς εξαρτώμενο διάνυσμα πόλωσης. Η σχέση για το διάνυσμα διηλεκτρικής μετατόπισης $\mathbf{D}(t)$ στην περίπτωση των χρονικώς εξαρτώμενων πεδίων μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \left[\epsilon_\infty \mathbf{E}(t) + \int_{-\infty}^t \Phi(t-t') \mathbf{E}(t-t') dt' \right] \quad (2.9)$$

Στην 2.9 $\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t)$ και $\Phi(t)$ είναι η διηλεκτρική συνάρτηση απόκρισης $\Phi(t) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)[1 - \varphi(t)]$, όπου ϵ_s και ϵ_∞ είναι τα όρια χαμηλών και υψηλών συχνοτήτων της διηλεκτρικής διαπερατότητας, αντίστοιχα [FELD].

1.3 Διηλεκτρική Χαλάρωση

Έστω ότι ασκείται μια σταθερή δύναμη σε ένα σύστημα και ξαφνικά αυτή παύει να ασκείται, την χρονική στιγμή t_1 . Το σύστημά μας είναι σε ισορροπία υπό την δράση της δύναμης μέχρι t_1 , αλλά μεταβαίνει σε μια νέα ισορροπία, χωρίς την δράση της δύναμης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο χαλάρωσης. [KUB]

Η θεωρία γραμμικής απόκρισης ενός συστήματος, εφόσον αυτό είναι ισότροπο, προβλέπει ότι η χρονικώς εξαρτώμενη απόκριση $y(t)$ που ακολουθείται από μια διαταραχή $x(t)$, μπορεί να περιγραφεί από μια γραμμική εξίσωση. Στα διηλεκτρικά, η διαταραχή αυτή είναι το χρονικώς εξαρτώμενο ηλεκτρικό πεδίο $\mathbf{E}(t)$, ενώ η απόκριση του συστήματος είναι η πόλωση $\mathbf{P}(t)$. Σε αυτή τη περίπτωση η θεωρία γραμμικής απόκρισης δίνει:

$$\mathbf{P}(t) = P_\infty + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \frac{d\mathbf{E}(t')}{dt'} dt' \quad (3.1)$$

όπου $\epsilon(t)$ είναι η χρονικά εξαρτώμενη διηλεκτρικής συνάρτηση και η P_∞ καλύπτει όλες τις συνεισφορές που προκύπτουν από την προκαλούμενη πόλωση.

Αν μια στατική περιοδική διαταραχή $E(t, \omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$ εφαρμοστεί σε ένα σύστημα, όπου $\omega = 2\pi f$, η γωνιακή συχνότητα, η σχέση 3.1 γράφεται:

$$P(t, \omega) = \epsilon_0 (\epsilon^* - 1) E(t, \omega) \quad (3.2)$$

με $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ όπως έχει οριστεί από την σχέση 1.13. Η $\epsilon'(\omega)$ είναι ανάλογη της ενέργειας που αποθηκεύεται αναστρέψιμα στο σύστημα ανα περίοδο. Το φανταστικό μέρος $\epsilon''(\omega)$ είναι ανάλογο της ενέργειας που χάνεται ανα περίοδο. Η σχέση του $\epsilon^*(\omega)$ με την χρονοεξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση $\epsilon(t)$ δίνεται από την:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (3.3)$$

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος συνδέονται με τις σχέσεις Kramers Kronig, και ύστερα από υπολογισμούς έχουμε:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = H[\varepsilon''(\omega)] = \frac{1}{\pi} \oint \frac{\varepsilon''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi \quad (3.4)$$

και

$$\varepsilon''(\omega) = -H[\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty] \quad (3.5)$$

όπου το $H[\]$ υποδηλώνει τον μετασχηματισμό Hilbert. Από πειραματική πλευρά, το $\varepsilon'(\omega)$ και το $\varepsilon''(\omega)$ περιέχουν την ίδια πληροφορία. Ωστόσο επειδή υπάρχει περιορισμένο εύρος συχνοτήτων, συνεισφορές στην αγωγιμότητα, καθώς και πόλωση ηλεκτροδίων, η πρακτική εφαρμογή των σχέσεων Kramers Kronig είναι περιορισμένη. Η διηλεκτρική ένταση (dielectric strength) $\Delta\varepsilon$ μπορεί να παραχθεί ολοκληρώνοντας το φανταστικό μέρος:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) d \ln \omega \quad (3.6)$$

Το σύνθετο ηλεκτρικό μέτρο αγωγιμότητας (complex electric modulus) $M^*(\omega)$ στο πεδίο συχνοτήτων είναι $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$, όπου M' και M'' υποδηλώνουν το πραγματικό και φανταστικό μέρος αντίστοιχα. Ορίζεται από την σχέση [SHO]

$$M^*(\omega) \varepsilon^*(\omega) = 1 \quad (3.7)$$

με

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad \text{και} \quad M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad (3.8)$$

Η αναπαράσταση αυτή μας βοηθάει να καταστείλουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίων που παρεμβάλλονται στην μέτρηση και αποκρύπτουν φαινόμενα σε χαμηλές συχνότητες, όπως θα αναλυθεί στην παράγραφο 1.8.

1.4.1 Μοντέλο Debye

Αν αγνοηθούν φαινόμενα αδράνειας, η πιο απλή έκφραση από την οποία μπορεί να υπολογιστεί η χρονική εξάρτηση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς είναι η υπόθεση ότι η αλλαγή στην πόλωση είναι ανάλογη της πραγματικής τιμής της

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P(t) \quad (4.1)$$

όπου τ_D ένας χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης. Η εξίσωση 4.1 οδηγεί σε εκθετική μείωση της συνάρτησης συσχέτισης $\phi(t)$

$$\varphi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \quad (4.2)$$

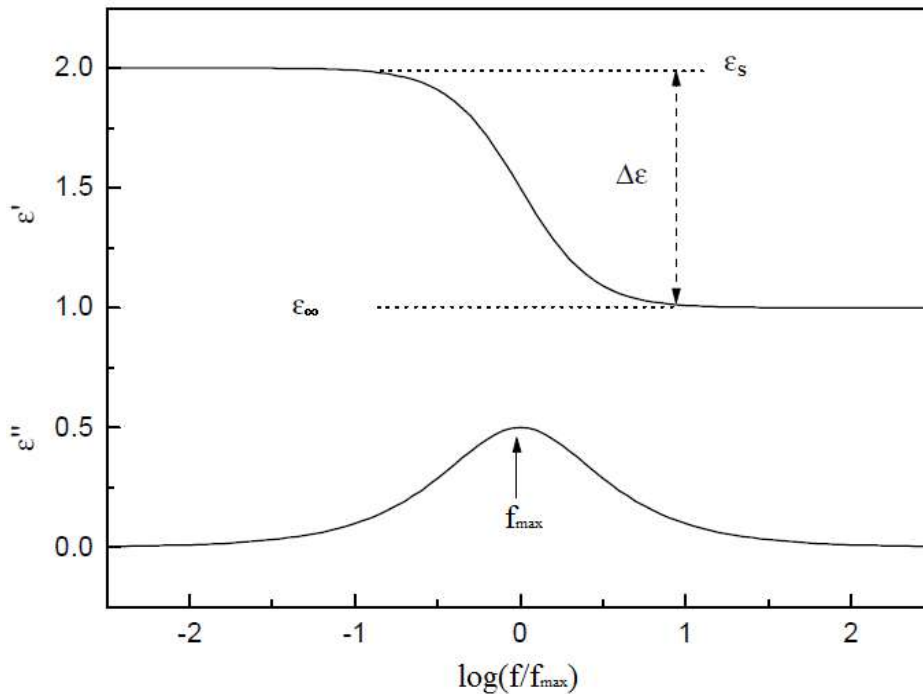
Για την σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon^*(\omega)$ ισχύει

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau_D} \quad (4.3)$$

Για το πραγματικό και φανταστικό μέρος προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \quad (4.4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (4.5)$$



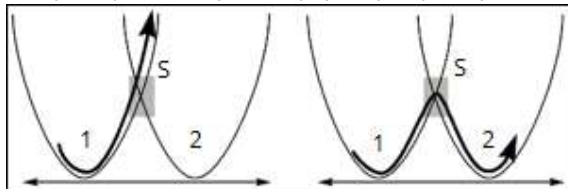
Εικόνα 4.1: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της σύνθετης διηλεκτρικής συνάρτησης $\varepsilon^*(f)$.

Η φαινομενολογική εξίσωση 4.2 υποστηρίζεται από διάφορα μαθηματικά μοντέλα. Το πρώτο είναι το απλό double symmetrical μοντέλο δυναμικού με ευσταθείς καταστάσεις 1 και 2. Οι καταστάσεις έχουν πληθυσμούς n_1 και n_2 . Οι θερμικές διακυμάνσεις οδηγούν σε μεταβάσεις από την 1 στην 2 με ρυθμό Γ_{12} και από την 2 στην 1 με ρυθμό Γ_{21} . [SHO]

Έστω ότι βρισκόμαστε στην περίπτωση του double symmetrical πηγαδιού της εικόνας 4.2. Οι θέσεις των ελαχίστων αποτελούν τις θέσεις Ισορροπίας (ground state) και η θέση του μεγίστου φραγμού δυναμικού αποτελεί τη θέση ασταθούς ισορροπίας S (saddle point). Τα άτομα ή ιόντα που βρίσκονται σε μία θέση ισορροπίας, λόγω της ιδιοταλάντωσης τους, διαρκώς επιχειρούν να υπερβούν το φραγμό δυναμικού και να βρεθούν σε γειτονική θέση ισορροπίας.

Για κλασικό σύστημα, στο οποίο ο φορέας υπερβαίνει το δυναμικό και βρίσκεται σε ασταθή ισορροπία (saddle point), απ' τη στιγμή που ανεβαίνει στο "σαμάρι", είτε θα μεταβεί στην

επόμενη Θ.Ι, είτε θα επιστρέψει στην προηγούμενη. Για το συγκεκριμένο συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού, η πιθανότητα να μεταβεί ο φορέας από την πρώτη στη δεύτερη Θ.Ι είναι ίδια με την αυτή της μετάβασης από τη δεύτερη στην πρώτη.



Εικόνα 4.2: Double symmetrical πηγάδι. Με 1, 2 σημειώνονται οι θέσεις ισορροπίας ενώ με S και γραμμοσκίαση η θέση ασταθούς ισορροπίας.

Για αδιατάρακτο σύστημα η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε σημείο ασταθούς ισορροπίας είναι:

$$\text{πιθανότητα} \propto \frac{\exp\left(-\frac{F_E}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{F_G}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{F_E - F_G}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

άρα [PAP]

$$\text{πιθανότητα} = e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \quad (4.7)$$

όπου θεωρήσαμε $\Delta F \approx \Delta G$, διότι κατά την διάρκεια της μετάβασης από την Θ.Ι. στο S, η πίεση και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερά.

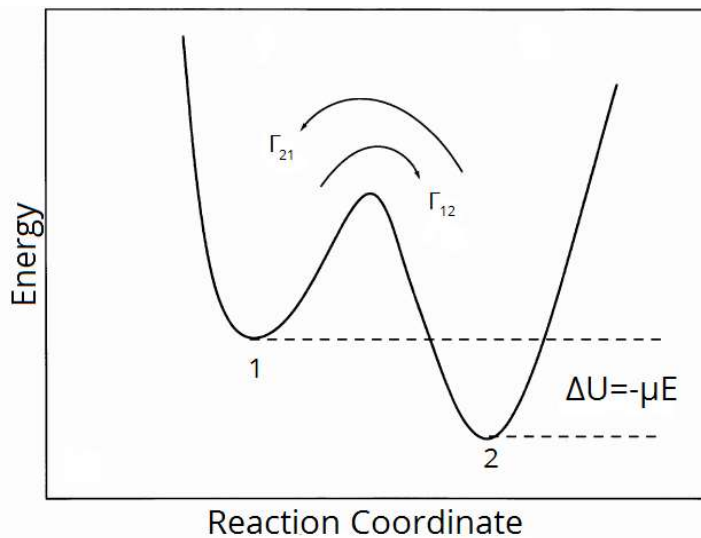
Όταν ένα συμμετρικό δυναμικό, στο οποίο ισχύει $\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = \Gamma$ και $n_1 = n_2 = 1/2$, διαταράσσεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ενέργειας $\Delta U = -\mu E \neq 0$ οδηγεί σε $\Gamma_{12} \neq \Gamma_{21}$ και $n_1 \neq n_2$:

$$n_2 = n_1 \exp\left[-\frac{2\Delta U}{k_B T}\right] \quad (4.8)$$

Η πόλωση του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί ως $P = \mu(n_1 - n_2)$. Εφόσον το ηλεκτρικό πεδίο σβήσει ($\Delta U = 0$) την χρονική στιγμή $t = 0$, οι πληθυσμοί αλλάζουν βάσει της $dn_1/dt = -n_1\Gamma + n_2\Gamma$. Για την πόλωση μπορούμε να γράψουμε

$$\frac{dP}{dt} = \mu \left[\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \right] = -2\mu\Gamma [n_1 - n_2] = -2\Gamma P(t) \quad (4.9)$$

Η παραπάνω εξίσωση αναφέρεται στην εξίσωση 4.1 με $\tau_0 = 1/2 \Gamma$ [SHO].



Εικόνα 4.3: Ασύμμετρο πηγάδι δυναμικού. Φαίνεται η ενεργειακή παραμόρφωση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, καθώς και οι ρυθμοί Γ_{12} , Γ_{21} .

1.4.2 Non-Debye χαλάρωση

Η non-Debye διηλεκτρική συμπεριφορά μπορεί να περιγραφεί με όρους συνεχούς κατανομής χρόνων χαλάρωσης $G(\tau)$. Αυτό υποδηλώνει ότι η σύνθετη διηλεκτρική διαπερατότητα μπορεί να παρουσιαστεί ως:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (4.10)$$

όπου η $G(\tau)$ ικανοποιεί την συνθήκη κανονικοποίησης

$$\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1 \quad (4.11)$$

Η αντίστοιχη σχέση για την συνάρτηση συσχέτισης

$$\varphi(t) = \int_0^\infty G(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (4.12)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις ένα non-Debye φάσμα μπορεί να περιγραφεί από την Havrilliak Negami (HN) σχέση:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha]^\beta} \quad 0 \leq \alpha, \beta \leq 1 \quad (4.13)$$

Τα α και β είναι εμπειρικοί εκθέτες. Στην περίπτωση $\alpha = \beta = 1$ έχουμε χαλάρωση Debye, για $\beta = 1$ και $\alpha \neq 1$ έχουμε την Cole-Cole (CC) εξίσωση, ενώ στην περίπτωση όπου $\alpha = 1$ και $\beta \neq 1$, έχουμε την Cole-Davidson (CD) εξίσωση [FELD].

1.5 Εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από την θερμοκρασία και την πίεση

Υπάρχει προφανής εξάρτηση από την θερμοκρασία μέσω της σχέσης [PAP]

$$\tau_D = A v^{-1} \exp\left(\frac{g^m}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

Όπου A γεωμετρικός παράγοντας, ο οποίος θεωρείται ανεξάρτητος των T, P. Στο εκθετικό αντί του ΔG, έχουμε γράψει g^m , όπου το m υποδηλώνει διαδικασία μετανάστευσης (migration) του ατόμου (ή ιόντος). Μερικοί συγγραφείς χρησιμοποιούν τον εκθέτη act (activation).

Θέτοντας σαν συχνότητα ν την συχνότητα φωνονίων ν_{ph} , η εξάρτηση από την πίεση είναι:

$$\left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln \nu_{ph}}{\partial P}\right)_T + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial g^m}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln \nu_{ph}}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial g^m}{\partial P}\right)_T = +\frac{\gamma}{B_T} + \frac{u^m}{k_B T} \quad (5.2)$$

άρα

$$u^m = k_B T \left[\left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T - \frac{\gamma}{B_T} \right] \quad (5.3)$$

Για ιοντικής φύσεως μεταφορά φορτίου (με τον όρο ιοντική υπονοείται η σχετικά μεγάλη μάζα σε σύγκριση με τη μάζα του ηλεκτρονίου) η κβαντική διάτρηση του φραγμού που διαχωρίζει δύο γειτονικές θέσεις ισορροπίας είναι πραγματικά μηδέν. Άρα, πραγματοποιείται η μετακίνηση (migration) με κλασική υπέρβαση του φραγμού δυναμικού. Προσεγγιστικά θεωρούμε ότι

$$\left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T \gg \frac{\gamma}{B_T}, \text{ έτσι [PAP]}$$

$$u^{\text{act}} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T \quad (5.4)$$

1.6 Χαλάρωση πολυμερών

Τα πολυμερή είναι μια συλλογή από πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μονομερή. Αυτό σημαίνει ότι η καθαρή διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου (ή αλλιώς άνυσμα πόλωσης) ενός πολυμερούς εξαρτάται από τα μοριακά δίπολα στο μονομερές και την διάταξη των επιμέρους πολυμερικών αλυσίδων αθροισμένες σε όλο το σύστημα. Η πόλωση του πολυμερούς μπορεί να γραφτεί ως

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{(\text{all chains})} \sum_{(\text{chain})} \sum_{(\text{repeating unit})} \boldsymbol{\mu}_i \quad (6.1)$$

όπου $\boldsymbol{\mu}_i$ η διπολική ροπή.

Αφού η πόλωση μπορεί να οφείλεται σε δίπολα σε όλα αυτά τα επίπεδα και αφού οι μοριακές κινήσεις σε ένα πολυμερές μπορεί να έχουν ένα μεγάλο εύρος χρόνου και κλίμακας μήκους, διαφορετικές διαδικασίες κίνησης μπορεί να επηρεάσουν τον επαναπροσανατολισμό της διπολικής ροπής. Σαν αποτέλεσμα, περιμένουμε παραπάνω από μία διαδικασία διηλεκτρικής χαλάρωσης σε ένα πολυμερές. Κάθε διαδικασία χαρακτηρίζεται από μια κορυφή στο φάσμα διηλεκτρικών απωλειών και μια μείωση που μοιάζει με σκαλοπάτι στην ϵ' , όπως στην εικόνα 4.1.

Δύο ειδών χαλαρώσεις, γνωστές σαν α-χαλάρωση και β-χαλάρωση παρατηρούνται στα περισσότερα άμορφα πολυμερή. Η ευρέως αποδεκτή εξήγηση για την β-χαλάρωση είναι η

μεταβολή της θέσης του τοπικού διπολικού ανύσματος μικρών περιοχών της κύριας πολυμερικής αλυσίδας ή και περιστροφές πλαινών ομάδων. Η β-χαλάρωση μπορεί να παρατηρηθεί σε υψηλότερες συχνότητες αφού οι τοπικές διακυμάνσεις χαλαρώνουν σε μικρούς χρόνους. Εν αντιθέσει, η α-χαλάρωση προκαλείται από επαναπροσανατολισμό ολόκληρων αλυσίδων ή μακρύτερων κομματιών αλυσίδων. Εφόσον οι κινήσεις αυτές συμβαίνουν σε μεγαλύτερη χωρική κλίμακα, η διαδικασία της α-χαλάρωσης εξαρτάται επίσης από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Η α-χαλάρωση παρατηρείται σε χαμηλές συχνότητες, εφόσον περισσότερος χρόνος απαιτείται για να επαναπροσανατολιστούν μεγαλύτερες περιοχές. Και οι δυο διαδικασίες εξαρτώνται έντονα από την θερμοκρασία. [RUN]

Για πολυμερή των οποίων οι αλυσίδες παρουσιάζουν μια διπολική ροπή κατα μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, σε συχνότητες χαμηλότερες αυτών της α-χαλάρωσης, παρουσιάζεται μια επιπλέον διαδικασία, η α' ή normal mode χαλάρωση, η οποία οφείλεται στην συνολική δυναμική των αλυσίδων. [SHO]

1.7 Μηχανισμοί ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας

1.7.1 Hopping σε άτακτους ημιαγωγούς

Για ένα μεγάλο κομμάτι των ατάκτων υλικών στην ημιαγώγιμη πλευρά της μετάβασης του μετάλλου-ημιαγωγού, η αγωγιμότητα περιγράφεται από τον νόμο του Mott για το Variable Range Hopping (VRH). Σε άτακτους ημιαγωγούς με εντοπισμένες καταστάσεις στο ενεργειακό χάσμα, η αγωγιμότητα γίνεται με hopping, δηλαδή tunneling υποβοηθούμενο από φωνόνια μεταξύ ηλεκτρονιακών εντοπισμένων κατατάσεων κεντραρισμένων σε διαφορετικές θέσεις. Όσο η θερμική ενέργεια $k_B T$ μειώνεται με τη θερμοκρασία, υπάρχουν όλο και λιγότερες κοντινές θέσεις με προσβάσιμες ενέργειες, έτσι ώστε η μέση ακτίνα hopping αυξάνεται. Αυτό οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση για την αγωγιμότητα:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^c \right] \quad (7.1)$$

Για 1D hopping, $c=1/2$, ενώ για 2D hopping $c=1/3$. Για hopping σε τρεις διαστάσεις, ο εκθέτης έχει την τιμή $c=1/4$. Αν οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις φθίνουν με την απόσταση r σαν $\exp(-r/L_{loc})$, όπου L_{loc} είναι το μήκος εντοπισμού, η σταθερά T_0 δίνεται κατα προσέγγιση από την [MOT79] $k_B T_0 \sim 16 / [N(E_F) L_{loc}^3]$, όπου $N(E_F)$ είναι η πυκνότητα των εντοπισμένων καταστάσεων στο επίπεδο Fermi. Ο όρος σ_0 είναι επίσης θερμοκρασιακά εξαρτώμενος, παρόλα αυτά, η εξάρτηση αυτή παραλείπεται συγκρινόμενη με την εντονότερη θερμοκρασιακή εξάρτηση του εκθετικού όρου.

Σε επαρκώς υψηλές θερμοκρασίες ώστε το hopping να είναι μεταξύ κοντινότερων γειτόνων, η αγωγιμότητα αντ' αυτού παρουσιάζει την απλή μορφή της σχέσης 7.1 με $c=1$. Αυτή η μορφή επίσης εφαρμόζεται για την ηλεκτρονιακή μεταφορά μέσω θερμικής διέγερσης στη ζώνη αγωγιμότητας διευρυμένων καταστάσεων σε έναν κρυσταλλικό ημιαγωγό, αφού σε αυτή την περίπτωση η αγωγιμότητα θα είναι περίπου ανάλογη του αριθμού των ηλεκτρονίων που έχουν διεγερθεί κατα μήκος του χάσματος του ημιαγωγού.

1.7.2 Tunneling μεταξύ μεταλλικών περιοχών

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς από τον Sheng και τον Klafter [SHK83] και τον Sheng [SHE92], αν η αγωγιμότητα οφείλεται σε ηλεκτρονιακό tunneling διαμέσου μη-αγώγιμου υλικού που διαχωρίζει περισσότερο ενδιάμεσης κλίμακας μεταλλικές νησίδες, παρά μεταξύ

εντοπισμένων καταστάσεων, η έκφραση για την αγωγιμότητα tunneling ακολουθεί κατα προσέγγιση την σχέση 7.1 με $c=1/2$, δηλαδή την μορφή του 1D variable range hopping. Τέτοια εικόνα είναι κατάλληλη για ένα κοκκώδες μέταλλο εντός του οποίου μικροί μεταλλικοί κόκκοι περικλείονται από μη μεταλλικά κελύφη. Αυτοί οι υπολογισμοί εφαρμόζονται όταν η αγωγιμότητα περιορίζεται από την ηλεκτροστατική ενέργεια φόρτισης κατά την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την μία νησίδα στην άλλη. Υπάρχει περιορισμός του tunneling όταν η θερμική ενέργεια $k_B T$ είναι μικρότερη από την ενέργεια φόρτισης. Κάτι τέτοιο αναφέρεται ως Coulomb blockade.

Αν ωστόσο, οι μεταλλικές περιοχές είναι αρκετά μεγάλες ώστε η ηλεκτροστατική ενέργεια φόρτισης είναι πολύ μικρότερη από $k_B T$ για προσβάσιμες θερμοκρασίες, το tunneling μπορεί να συμβεί μεταξύ μεταλλικών καταστάσεων ίδιας ενέργειας σε διαφορετικές πλευρές του φραγμού χωρίς θερμική διέγερση, δεδομένου ότι οι κυματοσυνάρτησεις επικαλύπτονται. Διακυμάνσεις της τάσης κατά μήκος της επαφής tunneling μπορούν να αυξήσουν σημαντικά το ρεύμα tunneling όσο η θερμοκρασία αυξάνεται. Η αγωγιμότητα λόγω αυτού του υποβοηθούμενου από τις διακυμάνσεις tunneling, για ένα απλό παραβολοειδούς σχήματος φράγμα και κάνοντας πολλές υποθέσεις, μπορεί να γραφεί στην απλή μορφή

$$\sigma(T) = \sigma_t \exp \left[- \left(\frac{T_t}{T + T_s} \right) \right] \quad (7.2)$$

όπου η παράμετρος T_t αναπαριστά την θερμοκρασία στην οποία οι θερμικές διακυμάνσεις της τάσης γίνονται αρκετά μεγάλες ώστε να υψώσουν την ενέργεια των ηλεκτρονιακών καταστάσεων στην κορυφή του φραγμού. Ο λόγος T_t / T_s καθορίζει το tunneling όταν δεν υπάρχουν διακυμάνσεις, και έτσι την αγωγιμότητα $\sigma(0)$ στο όριο χαμηλών θερμοκρασιών. Ο όρος σ_t προσεγγίζεται ως ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. [KAI01]

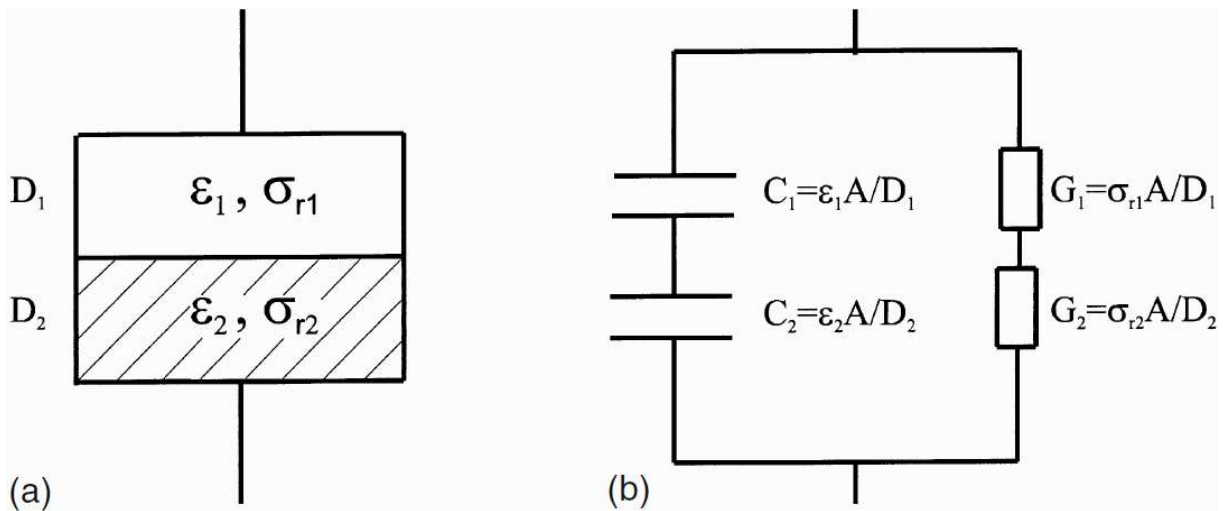
1.8 Διαχωρισμός Φορτίων

Οι φορείς φορτίου μπορούν να μπλοκαριστούν στα εσωτερικά διηλεκτρικά στρωματικά όρια (πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars) σε μεσοσκοπική κλίμακα ή στα εξωτερικά ηλεκτρόδια που είναι σε επαφή με το δείγμα (πόλωση ηλεκτροδίων) σε μακροσκοπική κλίμακα. Και στις δύο περιπτώσεις, οδηγούμαστε σε έναν διαχωρισμό φορτίων ο οποίος μεγιστοποιεί την συνεισφορά στην πόλωση. Τα φορτία μπορούν να διαχωριστούν κατά μήκος σημαντικής απόστασης. Επομένως η συνεισφορά στην διηλεκτρική απώλεια μπορεί να είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την διηλεκτρική απόκριση λόγω μοριακών διακυμάνσεων.

1.8.1 Πόλωση Maxwell/Wagner/Sillars (MWS)

Η διαδικασία πόλωσης MWS πρέπει να ληφθεί υπόψιν κατά τη μελέτη ανομοιογενών υλικών όπως κolloειδή, βιολογικά υλικά, πολυμερή με διαχωρισμένες φάσεις, μίγματα, κρυσταλλικά ή υγρά κρυσταλλικά πολυμερή. Παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς μορίων σε περιορισμένο χώρο.

Το πιο απλό μοντέλο που περιγράφει μια ανομοιογενή δομή είναι μια διστρωματική διάταξη, όπου το κάθε στρώμα χαρακτηρίζεται από την διαπερατότητα του ϵ , και από την σχετική αγωγιμότητα σ_i . Αυτό το μοντέλο παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.1 μαζί με το ισοδύναμο κύκλωμα.



Εικόνα 8.1: a) Δύο διηλεκτρικά στρώματα σε σειρά. ϵ_i και σ_{ri} αναφέρονται στις διηλεκτρικές διαπερατότητες και αγωγιμότητες. b) Ισοδύναμο κύκλωμα όπου A είναι η διατομή των ηλεκτροδίων και D_i το εύρος των στρωμάτων.

Για την σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση έχουμε

$$\tilde{\epsilon}^* = \tilde{\epsilon}_\infty + \frac{\Delta \tilde{\epsilon}}{1 + i\omega\tau_{MW}} \quad (8.1)$$

Η σχέση 8.1 είναι παρόμοια με την 4.3 αλλά οι παράμετροι έχουν τελείως διαφορετικό νόημα και φυσικό υπόβραθρο. Για $D_1 = D_2$ έχουμε

$$\tilde{\epsilon}_\infty = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (8.2)$$

και

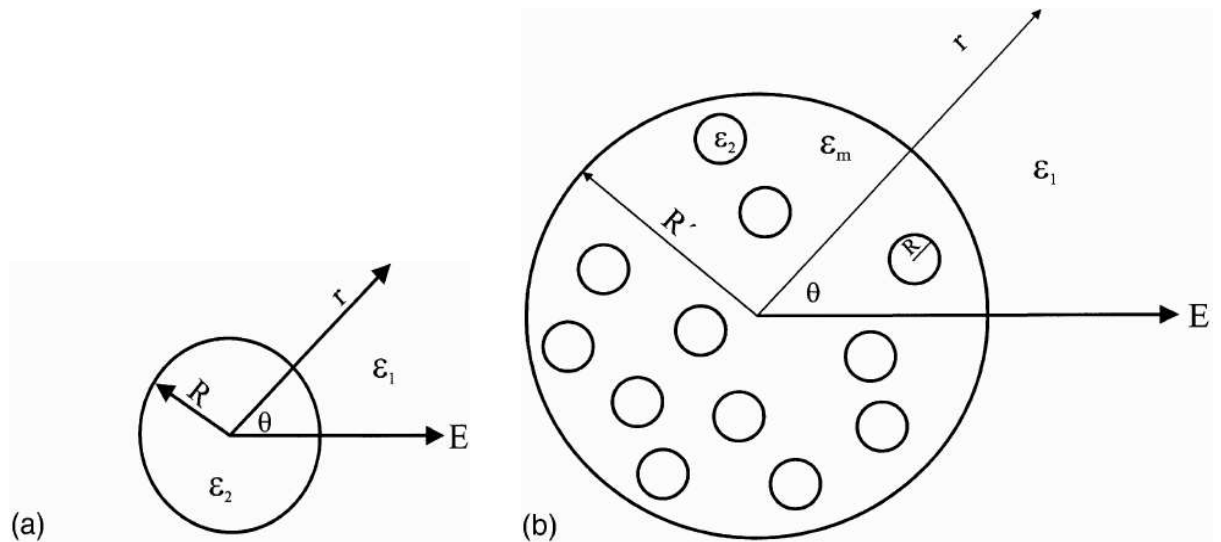
$$\Delta \tilde{\epsilon} = \frac{\epsilon_2 \sigma_{r1} + \epsilon_1 \sigma_{r2}}{(\sigma_{r1} + \sigma_{r2})^2 (\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (8.3)$$

Για τον χρόνο χαλάρωσης τ_{MW} της ενδοεπιφανειακής πόλωσης

$$\tau_{MW} = \epsilon_0 \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\sigma_{r1} + \sigma_{r2}} \quad (8.4)$$

Ο χρόνος χαλάρωσης είναι αντιστρόφως ανάλογος με την αγωγιμότητα του συστήματος. Αυτό σημαίνει ότι τα φαινόμενα Maxwell-Wagner είναι πιο έντονα για αγώγιμα υλικά. Αυτό το απλό παράδειγμα δείχνει ότι η διηλεκτρική απόκριση ενός ανομοιογενούς μέσου μπορεί να εξαρτάται από την συχνότητα, παρόλο που κανένα από τα επιμέρους τμήματα του δεν έχει ιδιότητες που να εξαρτώνται από την συχνότητα. Η εξάρτηση από την συχνότητα μπορεί να είναι παρόμοια με αυτή της πόλωσης προσανατολισμού.

Μια πιο μικροσκοπική προσέγγιση για να μεταχειριστούν φαινόμενα ενδοεπιφανειακής πόλωσης αναπτύχθηκε από τον Maxwell και γενικεύτηκε αργότερα από τους Wagner και Sillars.



Εικόνα 8.2: α) Σφαιρικά σωματίδια β) Μοντέλο για να εξαχθούν οι εξισώσεις για τα μίγματα. Τα μικρά σωματίδια είναι τα ίδια που παρουσιάζονται στο (α)

Ο Maxwell θεώρησε ένα σφαιρικό σωματίδιο με διηλεκτρική διαπερατότητα ϵ_2 και ακτίνα R διεσπαρμένο σε ένα άπειρο μέσο που χαρακτηρίζεται από ϵ_1 (Εικόνα 8.2). Τα ηλεκτρικά δυναμικά που προκαλούνται από ένα ηλεκτρικό πεδίο \mathbf{E} εκτός και εντός της σφαίρας, Ψ_1 και Ψ_2 αντίστοιχα, μπορεί να υπολογιστεί λύνοντας τις εξισώσεις Laplace:

$$\nabla^2 \Psi_1 = 0 \text{ και } \nabla^2 \Psi_2 = 0 \quad (8.5)$$

Η λύση είναι άμεση κάνοντας χρήση σφαιρικών συντεταγμένων. Λαμβάνοντας επίσης υπόψιν ότι τα πεδία του δυναμικού και της διηλεκτρικής μετατοπίσεως πρέπει να είναι συνεχή στο όριο της σφαίρας, δηλαδή

$$\Psi_1 = \Psi_2 \text{ και } \epsilon_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial r} = \epsilon_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial r} \quad (8.6)$$

στο $r=R$, καταλήγουμε στις [SHO]

$$\Psi_1 = - \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{R^3}{r^3} + 1 \right) Er \cos\theta \text{ (εκτός)} \quad (8.7)$$

$$\Psi_1 = - \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} + 1 \right) Er \cos\theta \text{ (εντός)} \quad (8.8)$$

Για να υπολογίσουμε τις ιδιότητες αυτής της διάταξης στην προσέγγιση ενεργού μέσου, θεωρούμε N μικρές σφαίρες με ακτίνα R , όπως συζητήθηκε παραπάνω, οι οποίες βρίσκονται εντός μεγαλύτερης σφαίρας με ακτίνα R' (Εικόνα 8.2b). Σύμφωνα με την εξίσωση Ψ_1 για το δυναμικό Ψ_p εκτός της μεγάλης σφαίρας έχουμε

$$\Psi_p = - \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_M}{2\epsilon_1 + \epsilon_M} \frac{R'^3}{r^3} + 1 \right) Er \cos\theta \quad (8.9)$$

όπου ϵ_M η ομογενής διαπερατότητα της μεγάλης σφαίρας θεωρώντας την σαν ένα ενεργό μέσο. Υποθέτοντας ότι τα μικρά σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, γεγονός που προϋποθέτει ότι η συγκέντρωση δεν πρέπει να είναι μεγάλη, το Ψ_p μπορεί να εκφραστεί επίσης ως το άθροισμα των δυναμικών λόγω N μικρών σωματιδίων,

$$\Psi_1 = - \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{R^3}{r^3} N + 1 \right) Er \cos\theta \quad (8.10)$$

Προφανώς τα δυναμικά που υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 8.9 και 8.10 πρέπει να είναι ίσα, επομένως οδηγούμαστε στο ότι

$$\epsilon_M = \epsilon_1 \frac{(2\epsilon_1 + \epsilon_2) - 2\rho(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{(2\epsilon_1 + \epsilon_2) + 2\rho(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (8.11)$$

όπου $\rho = NR/R'$ το κλάσμα όγκου των μικρών σωματιδίων. Για μικρό ρ , η ϵ_M αυξάνεται γραμμικά με το κλάσμα όγκου σύμφωνα με την

$$\epsilon_M = \epsilon_1 \left(1 + 3\rho \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \quad (8.12)$$

Η προσέγγιση αυτή αναπτύχθηκε από τον Wagner, ο οποίος θεώρησε τη διαπερατότητα σα σύνθετη ποσότητα. Αργότερα ο Sillars γενίκευσε την αντιμετώπιση αυτή, για σωματίδια με ελλειψοειδές σχήμα. Η θεωρία επεκτάθηκε για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σωματιδίων και για σωματίδια που περιβάλλονται από ένα αγώγιμο στρώμα [SHO].

1.8.2 Πολωση ηλεκτροδίων

Η πόλωση ηλεκτροδίων, η οποία σε αντίθεση με τις μοριακές διακυμάνσεις και την μεταφορά φορτίου αποτελεί ένα μακροσκοπικό φαινόμενο, είναι ένα μη επιθυμητό αποτέλεσμα κατά το διηλεκτρικό πείραμα, επειδή μπορεί να επικαλύπτει την διηλεκτρική απόκριση του δείγματος. Συμβαίνει σε μέτρια και υψηλά αγώγιμα δείγματα και επιδρά στις διηλεκτρικές ιδιότητες σε χαμηλές συχνότητες. Και το μέγεθος και η συχνότητα της πόλωσης ηλεκτροδίων εξαρτάται από την αγωγιμότητα του δείγματος και μπορεί να οδηγεί σε πολύ υψηλές τιμές του πραγματικού και φανταστικού μέρους της σύνθετης διηλεκτρικής συνάρτησης.

Το μακροσκοπικό αυτό φαινόμενο πηγάζει σε μοριακό επίπεδο από τον εν μέρει εγκλωβισμό των φορέων στην διεπιφάνεια δείγματος-ηλεκτροδίου. Αυτό οδηγεί σε έναν διαχωρισμό θετικών και αρνητικών φορτίων, το οποίο δημιουργεί την εμφάνιση επιπλέον πόλωσης (Εικόνα 8.3) [SHO].

Αναφορές

- [BAL]: C. Balanis, Advanced Engineering Electromagnetics, John Wiley & Sons, 1989
- [BED15] : Bedi et al. World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, Volume **4**, Issue 12, 1177-1196
- [BRIT]: <https://www.britannica.com/science/polyvinyl-alcohol>
- [ELC]: <http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-d01-dielectrics.htm>
- [ETT14]: Elianna A. Van Etten et al. Thin Solid Films **568**, 111-116, 2014
- [FELD]: Yu. Feldman, Yu.A. Gusev, M.A. Vasilyeva, Dielectric Relaxation Phenomena In Complex Systems, Tutorial, The Kazan Federal University, 2012
- [HAL00]: Manfred L. Hallensleben "Polyvinyl Compounds, Others" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [HEM15]: K. S. Hemalatha et al. Journal of Applied Physics **118**, 154103, 2015
- [JAN09] : A. Janotti, C. Van de Walle, Reports on Progress in Physics **72**, 2009
- [KAI01]: A B Kaiser Rep. Prog. Phys. **64** 1, 2001
- [KUB]: R. Kubo, Statistical Physics II, Non Equilibrium Statistical Mechanics, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
- [MOT79]: N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd edition, Clarendon Press Oxford, 1979
- [RUN]: J.P. Runt and J.J. Fitzgerald, Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials, American Chemical Society, 1997
- [PAP]: Α. Παπαθανασίου, Σημειώσεις Φυσική της Γης: Από την ατομική στην πλανητική κλίμακα, Φυσική συμπυκνωμένης ύλης σε καθεστώς ακραίων συνθηκών, 2017
- [PIS]: Π. Πίσσης, Τεχνικές Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, ΕΜΠ
- [SHE92]: P. Sheng, Phil. Mag. **65** 357-84, 1992
- [SHK83]: P. Sheng and J. Klafter, Phys. Rev. B **27** 2583-6, 1983
- [SHO]: A. Schönhal, F. Kremer, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003
- [SUN15]: Y. Sun et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. **22**, No. 1, 2015
- [SYU13]: Syurik J et al. Non-linear conductivity dependence on temperature in graphene-based polymer nanocomposite, Carbon, 2013
- [WPVA]: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_acetate