

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΙΓΑΔΙΚΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Α. Κυρίτσης, Β. Πέογλος, Α. Σπανουδάκη και Σ. Κρυπωτού

Τομέας Φυσικής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ

e-mail: akyrits@central.ntua.gr

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία διερευνώνται οι παράγοντες που επηρεάζουν την αβεβαιότητα της μέτρησης της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης («διηλεκτρικής σταθεράς»), ϵ^* . Έμφαση δίνεται στους παράγοντες που καθορίζουν την ακρίβεια των ϵ^* τιμών που προσδιορίζονται για ένα υλικό από μετρήσεις της σύνθετης αντίστασης/αγωγιμότητας του συστήματος κυψελίδας μέτρησης - υλικό. Διερευνάται επίσης η συμπληρωματικότητα των μετρήσεων αγωγιμότητας με διατάξεις 2 και 4 ηλεκτροδίων για υλικά που παρουσιάζουν σημαντική αγωγιμότητα συνεχούς, στην περιοχή τιμών $10^{-10} - 10^2$ S/m.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα διηλεκτρικά υλικά βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές σε ποικίλους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. Τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά κυκλώματα, οι μικροκυματικές διατάξεις, οι τηλεπικοινωνίες, η βιοτεχνολογία και η αεροδιαστημική είναι κάποιοι από αυτούς. Οι εξειδικευμένες απαιτήσεις των εφαρμογών οδηγούν στη δημιουργία διηλεκτρικών υλικών των οποίων οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ (ή κ) κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος: από τιμές μικρότερες από 2.5 (low- κ υλικά, π.χ. για εφαρμογές σε ολοκληρωμένα κυκλώματα) έως τιμές της τάξης $10^2 - 10^3$ (high- κ υλικά, π.χ. για εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική και στη βιοτεχνολογία) [1,2].

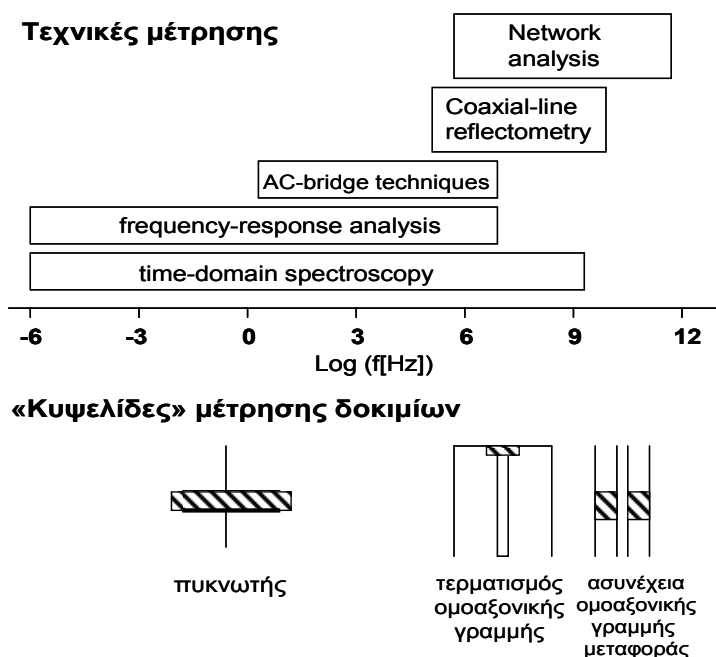
Η διηλεκτρική σταθερά ϵ εκφράζει όμως την μια πλευρά της αλληλεπίδρασης της ύλης με το ηλεκτρικό πεδίο. Εκφράζει τη δυνατότητα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, τη δυνατότητα μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων μέσα στο υλικό. Η άλλη πλευρά αυτής της αλληλεπίδρασης συνδέεται με τη δυνατότητα μετακίνησης φορτίων εντός του υλικού κι αυτή συνδέεται με την κατανάλωση ενέργειας. Το φυσικό μέγεθος που συνδέεται με αυτή τη διαδικασία είναι η αγωγιμότητα σ . Είναι δε γνωστό πως οι τιμές της αγωγιμότητας που απαντώνται στη φύση καλύπτουν ένα τεράστιο εύρος τιμών: από 10^{-22} S/m για το πολυεθυλένιο έως 10^{26} S/m για τους υπεραγωγούς. Ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν, τελευταία, αγώγιμα υλικά που δημιουργούνται με βάση μια μονωτική μήτρα (κύρια πολυμερική) και με διασπορά αγώγιμων εγκλεισμάτων. Έτσι επιτυγχάνονται αξιοποιήσιμες τεχνολογικά αγωγιμότητες σε συνδυασμό με επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες για το υλικό [3].

Κρίσιμο στοιχείο για το σωστό σχεδιασμό και την επιτυχή ανάπτυξη των προαναφερθέντων εφαρμογών είναι η γνώση της τιμής των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών των υλικών μαζί με την αβεβαιότητα αυτής της τιμής και μάλιστα σε μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων εναλ/νου ηλεκτρικού πεδίου (παρόμοια με τη περιοχή συχνοτήτων όπου λειτουργούν οι εφαρμογές). Απαιτούνται επομένως ακριβείς μετρήσεις των μεγεθών αυτών, ϵ και σ , τα οποία όχι μόνο παρουσιάζουν ευρύ εύρος τιμών αλλά, ειδικά με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, συνδυάζονται και με εξειδικευμένες γεωμετρικές υλικών, π.χ. υμένια πάχους μικρότερου του 1 μ m.

2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ – ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Με τον όρο Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εννοούμε τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών σε ευρεία περιοχή συχνοτήτων ($10^{-6} - 10^{12}$ Hz) και θερμοκρασιών. Συνήθως οι διηλεκτρικές ιδιότητες εκφράζονται στο φορμαλισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ (dielectric permittivity, διηλεκτρική επιτρεπτότητα), όπου το πραγματικό μέρος, $\epsilon'(\omega)$, εκφράζει τη γνωστή διηλεκτρική σταθερά (που εξαρτάται όμως από τη συχνότητα εν γένει) ενώ το φανταστικό μέρος, $\epsilon''(\omega)$, εκφράζει τις διηλεκτρικές απώλειες και περιέχει όλη την πληροφορία για την αγωγιμότητα του υλικού (ως συνάρτηση της συχνότητας).

Στο σχ. 1 παρουσιάζονται επιγραμματικά οι κύριες τεχνικές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και το εύρος συχνοτήτων που μπορεί να καλυφτεί από καθεμιά τους (με αναφορά σε μέτρηση δοκιμίων με μορφή υμενίων / φύλλων). Στο σχ. 1 διακρίνουμε επίσης δύο κύριες περιπτώσεις για το χειρισμό του δοκιμίου στις κυψελίδες μέτρησης: για χαμηλές συχνότητες και έως μερικές δεκάδες MHz (ανάλογα με το πάχος και τη τιμή του ϵ' του δοκιμίου) το δοκίμιο θεωρείται εντοπισμένο στοιχείο του κυκλώματος και μετράται συνήθως ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή. Για μεγαλύτερες συχνότητες θεωρίες των γραμμών μεταφοράς εφαρμόζονται σε διατάξεις με κυματοδηγούς.



Σχήμα 1. Τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής στη ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ έχουμε τη δυνατότητα να εφαρμόσουμε τις ακόλουθες τεχνικές: **φασματοσκοπία στην περιοχή του χρόνου** (time domain spectroscopy – χαμηλών συχνοτήτων) με χρήση ηλεκτρομέτρων Keithley για ισόθερμη φόρτιση – εκφόρτιση δοκιμίων, **ανάλυση απόκρισης συχνότητας** (frequency response analysis) με τους αναλυτές SI 1260+CDI (Solatron) και Alpha (NovoControl), **μετρήσεις σύνθετης αντίστασης με τεχνικές «γέφυρας»** (ac bridge techniques), εννοώντας με τον όρο αυτό τις διατάξεις που μετρούν τη σύνθετη αντίσταση/αγωγιμότητα υλικών, χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες μετρητικές διατάξεις της Agilent: Hp 4192A, Hp 4284A LCR, και Hp 4291A (η τελευταία λειτουργεί στην περιοχή συχνοτήτων $10^6 - 1.8 \cdot 10^9$ Hz και “μετράει” τη σύνθετη

αντίσταση δοκιμίων). Μετρήσεις μπορούν να γίνουν στην περιοχή θερμοκρασιών -150 °C – 450 °C.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΠΥΚΝΩΤΗ

Στην παράγραφο 2.1 θα παρουσιαστούν πληροφορίες για την αρχή της μέτρησης της σύνθετης αγωγιμότητας/αντίστασης και τις έννοιες – όρους που χρησιμοποιούνται, ενώ στην 2.2 θα παρουσιαστεί ο τρόπος που στο εργαστήριό μας αντιμετωπίζουμε τους παράγοντες που καθορίζουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων (με αναφορά στη μέτρηση του ϵ^*). Στην 2.3 θα παρουσιαστεί η διεργασία της μέτρησης του σ .

2.1 Αρχή μέτρησης με κυψελίδα σύνθετης αγωγιμότητας/αντίστασης

Για τη μελέτη του διηλεκτρικού στον πυκνωτή εφαρμόζεται ένα μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα και μελετάται η απόκριση του συστήματος. Η συνάρτηση μεταφοράς

$$TF^*(\omega) = \frac{X_{out}^*(\omega)}{X_{inp}^*(\omega)} \quad (1)$$

που εκφράζει το λόγο του σήματος εξόδου, $X_{out}^*(\omega)$, ως προς το σήμα εισόδου, $X_{inp}^*(\omega)$, όπου $\omega = 2\pi f$ η κυκλική συχνότητα, για τον πυκνωτή παίρνει τις παρακάτω δύο μορφές, ανάλογα με το εάν η «είσοδος» στον πυκνωτή είναι το ρεύμα, $I(\omega)$, ή η τάση, $V(\omega)$:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad \text{και} \quad Y^*(\omega) = \frac{I^*(\omega)}{V^*(\omega)} \quad (2)$$

Ονομάζουμε το Z^* σύνθετη αντίσταση (impedance) και το Y^* σύνθετη αγωγιμότητα (admittance). Για λειτουργία στη γραμμική περιοχή είναι $Z^* = 1/Y^*$. Η μιγαδική παρουσίαση των μεγεθών εισόδου και εξόδου υπονοεί πως η «έξοδος» μπορεί να διαφέρει από την «είσοδο» τόσο στο πλάτος όσο και στη φάση.

Εαν σε ιδανικό πυκνωτή εφαρμοστεί κάποια τάση $V^*(t)$, τότε από τον πυκνωτή θα διέλθει κάποιο ρεύμα $I^*(t)$ και οι σχέσεις που συνδέουν τα δύο μεγέθη είναι

$$Q^*(t) = CoV^*(t) \quad \text{και} \quad I^*(t) = \frac{dQ^*(t)}{dt} \quad (3)$$

Για αρμονικά μεταβαλλόμενη τάση $V^*(\omega) = \Re V_m \exp(i\omega t)$ το ρεύμα θα είναι επίσης αρμονική συνάρτηση του χρόνου $I^*(\omega) = \Re(i\omega Co) V_m \exp(i\omega t)$ (όπου το \Re συμβολίζει το πραγματικό μέρος της συνάρτησης). Το πλάτος του είναι $Im_{max} = Co\omega V_{m_{max}}$ και η φάση του προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$. Σύμφωνα με τους ορισμούς στη εξ. (2) για τον **ιδανικό πυκνωτή** θα είναι:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Co} \quad \text{και} \quad Y^*(\omega) = i\omega Co$$

Η παρουσία ενός διηλεκτρικού στον πυκνωτή αλλάζει το πλάτος και τη φάση του ρεύματος. Σε αυτήν την περίπτωση μπορούμε να γράψουμε

$$Im = i\omega C^*(\omega) V_m \quad (4)$$

όπου $C^*(\omega)$ είναι μια μιγαδική χωρητικότητα που περιέχει όλη την πληροφορία για το διηλεκτρικό. Γράφοντας $C^* = C'(\omega) - iC''(\omega)$ οι δύο συνιστώσες του ρεύματος είναι

$$Im_i = \omega C''(\omega) V_m \quad \text{σε φάση με την τάση}$$

$$Im_q = i\omega C'(\omega) V_m \quad \text{προηγείται της τάσης κατά } \pi/2$$

Το Im_q προέρχεται από τη φόρτιση κι εκφόρτιση του πυκνωτή, ενώ το Im_i είναι μέτρο της απώλειας ενέργειας στο διηλεκτρικό. Για πυκνωτές με μικρές απώλειες ενέργειας ορίζεται

η συνάρτηση $\tan\delta$ (εφαπτομένη απωλειών), ως $\tan\delta \equiv C''(\omega)/C'(\omega)$, η οποία εκφράζει το μέτρο απόκλισης από τον ιδανικό πυκνωτή. Εάν το διηλεκτρικό είναι ομογενές γράφεται

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_0 \quad (5)$$

όπου $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ είναι η **διηλεκτρική συνάρτηση** του διηλεκτρικού και C_0 η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή. Από τον ορισμό της σύνθετης αγωγιμότητας, εξ. (2), και την εξ. (4) προκύπτει πως

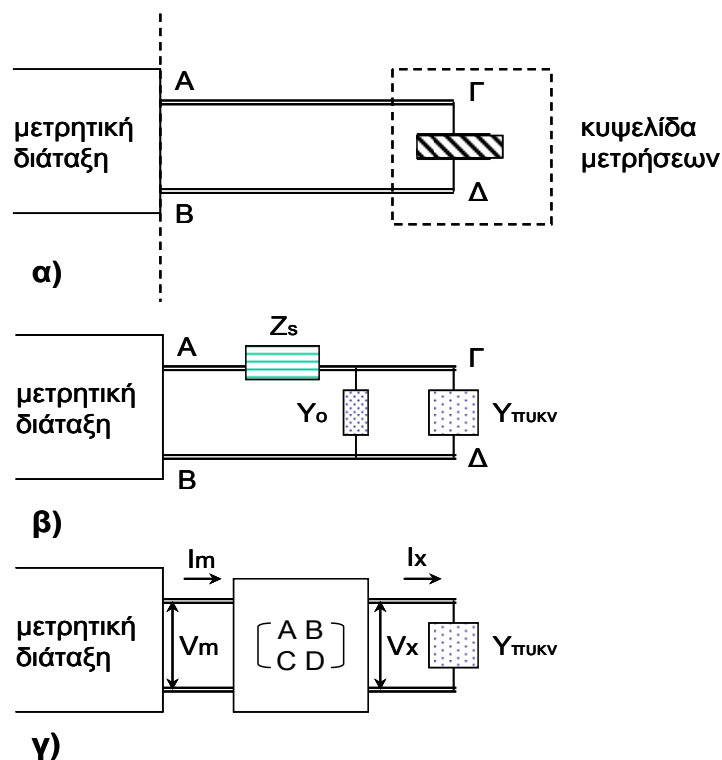
$$C^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega} \quad (6)$$

Επομένως η μέτρηση του $Y^*(\omega)$ συνεπάγεται αρχικά τον προσδιορισμό του $C^*(\omega)$, σύμφωνα με την εξίσωση (6), και ακολούθως της διηλεκτρικής συνάρτησης $\varepsilon^*(\omega)$ του υλικού, σύμφωνα με την εξίσωση (5).

Τονίζουμε πως με το φορμαλισμό που υιοθετείται εδώ το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'' , εμπεριέχει όλες τις συνεισφορές στις απώλειες εντός του υλικού: και λόγω μακροσκοπικής κίνησης φορτίων (αγωγιμότητα) και λόγω της μετατόπισης φορτίων (πόλωση). Θα δείξουμε στην 2.3 πώς οι μετρήσεις του Y^* επιτρέπουν τον προσδιορισμό και της αγωγιμότητας συνεχούς των υλικών.

2.2 Διεργασία μέτρησης $\varepsilon^*(\omega)$

Θα παραθέσουμε παρακάτω τους κύριους παράγοντες που καθορίζουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων και τον τρόπο που τους αντιμετωπίζουμε, διακρίνοντας τη διαδικασία της μέτρησης σε τρία στάδια – επίπεδα, σύμφωνα με ό,τι αναφέρθηκε πιο πάνω: τη μέτρηση Y^* με το μετρητικό όργανο, τον προσδιορισμό του C^* του πυκνωτή με το δοκίμιο και τέλος τον προσδιορισμό του ε^* του υπό εξέταση υλικού [4]. Μεθοδολογία μέτρησης των μεγεθών ε' και $\tan\delta$ και τρόποι διαχείρισης των παραγόντων που καθορίζουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων δίνονται σε διεθνή πρότυπα [5-7].



Σχήμα 2. Ισοδύναμα κυκλώματα για τη διεργασία της μέτρησης ε^*

1^ο στάδιο. Μέτρηση Y^* (ή Z^*)

Η ακρίβεια της μέτρησης εξαρτάται από τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της μετρητικής διάταξης. Δηλαδή από την ποιότητα των ηλεκτρονικών (πλέον) κυκλωμάτων και του λογισμικού της ώστε να μπορεί να ανιχνεύσει με ακρίβεια το πλάτος και τη διαφορά φάσης ρεύματος – τάσης στον πυκνωτή.

Η ικανότητα αυτή του μετρητικού οργάνου διατηρείται στο εργαστήριο με τη διαδικασία της βαθμονόμησης (**calibration**), όπου με τη χρήση διακριβωμένου εξοπλισμού ελέγχεται τακτικά η ακρίβεια του μετρητικού οργάνου και καθορίζεται το σημείο/επίπεδο βαθμονομημένης λειτουργίας του οργάνου (calibration plane, σχ. 2α).

2^ο στάδιο. Προσδιορισμός του $C^*(\omega)$

Η ελάττωση της αβεβαιότητας εδώ καθορίζεται από την ικανότητά μας να μετρήσουμε τις παρασιτικές συνεισφορές στα μετρούμενα, από το μετρητικό όργανο, μεγέθη και να τις αφαιρέσουμε αναπτύσσοντας ένα απλό ή συχνά και σύνθετο λογισμικό. Κύρια πηγή (και συχνά χωρίς απόλυτο έλεγχο) σφαλμάτων στις μετρήσεις αποτελεί η κυψελίδα μετρήσεων. Ακολουθεί το κύκλωμα σύνδεσης της κυψελίδας με τη μετρητική διάταξη. Με αναφορά στο σχήμα 2 θα λέγαμε λοιπόν πως για να έχουμε ακριβείς τιμές για το επίπεδο ΓΔ (μεταλλικά άκρα του πυκνωτή με το δοκίμιο) θα πρέπει να μετρήσουμε – υπολογίσουμε τις παρασιτικές χωρητικές, ωμικές αλλά και επαγωγικές συνεισφορές που υπάρχουν από το επίπεδο ΑΒ (calibration plane) έως το ΓΔ. Αυτές μπορούν να παρασταθούν ως μια σύνθετη αντίσταση Z_s σε σειρά με τον πυκνωτή, $Y_{\text{πυκν}}$, και ως μια σύνθετη αγωγιμότητα Y_0 παράλληλα με αυτόν (σχ. 2β). Ο υπολογισμός αυτών των συνεισφορών αποτελεί το αντικείμενο της διαδικασίας διόρθωσης (**correction procedure**).

Η θεωρητική προσέγγιση της διαδικασίας αυτής γίνεται με την εισαγωγή ενός πίνακα μεταφοράς (σχ. 2γ) που περιέχει τις πληροφορίες για τα παρασιτικά στοιχεία και μας μεταφέρει από τα μετρούμενα μεγέθη V_m και I_m στα ζητούμενα V_x και I_x με τα οποία και θα μπορεί να υπολογιστεί με μικρότερη αβεβαιότητα το C^* του πυκνωτή (τα μεγέθη V και I είναι μιγαδικής μορφής). Θα είναι

$$\begin{pmatrix} V_m \\ I_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_x \\ I_x \end{pmatrix} \quad \text{ή} \quad \begin{aligned} V_m &= A V_x + B I_x \\ I_m &= C V_x + D I_x \end{aligned} \quad (7)$$

οπότε για τις σύνθετες αγωγιμότητες έχουμε

$Y_m = \frac{I_m}{V_m} = \frac{C V_x + D I_x}{A V_x + B I_x}$ και $Y_x = \frac{I_x}{V_x}$ και η σχέση που συνδέει το ζητούμενο με το μετρούμενο μέγεθος είναι

$$Y_x = \frac{C - A Y_m}{Y_m B - D} \quad \Rightarrow \quad Y_x = \frac{1 - (A/C) Y_m}{(B/C) Y_m - (D/C)} \quad (8)$$

Το ζητούμενο για τη διαδικασία διόρθωσης είναι ο προσδιορισμός των λόγων A/C , B/C και D/C με τρεις ανεξάρτητες μετρήσεις, ώστε με τη βοήθεια της εξ. (8) να υπολογίζονται ακριβέστερες τιμές για τον πυκνωτή με το διηλεκτρικό.

3^ο στάδιο Προσδιορισμός του $\varepsilon^*(\omega)$ του υλικού

Ο υπολογισμός του ε^* γίνεται με τη βοήθεια της εξ. (5). Για να είναι ακριβής ο υπολογισμός, τόσο του ε' όσο και του ε'' , πρέπει να είναι ελάχιστη η αβεβαιότητα όσον αφορά δύο παράγοντες: πρώτον ότι το C^* του πυκνωτή αφορά πράγματι τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και δεύτερον στον υπολογισμό του C_0 . Όσον αφορά τον πρώτο παράγοντα (ο πιο σύνθετος) είναι σημαντικό να δίνεται μεγάλη προσοχή στην καλή ηλεκτρική επαφή δοκιμίου και ηλεκτροδίων του πυκνωτή. Συχνά αυτό επιτυγχάνεται με

χρήση λεπτών ηλεκτροδίων που καλύπτουν την επιφάνεια του δοκιμίου ή και με εναπόθεση ηλεκτροδίων πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν απίσης τα χωρητικά φαινόμενα που συμβαίνουν στα άκρα του πυκνωτή (fringing effects). Η μη ομογένεια του ηλεκτρικού πεδίου δημιουργεί συνεισφορές που δεν οφείλονται σε φαινόμενα όγκου του υλικού. Για περιορισμό αυτών των επιδράσεων συνιστάται η χρησιμοποίηση ενός τρίτου ηλεκτροδίου (ηλεκτρόδιο θωράκισης, **guard ring**) περιφερειακά από το κεντρικό ηλεκτρόδιο ώστε να αποκόπτονται από τα μετρούμενα φαινόμενα οι συνεισφορές των άκρων (σχ. 3). Μετρήσεις έδειξαν πως η αβεβαιότητα στη μέτρηση λόγω της χωρητικότητας των άκρων μπορεί να ελαττωθεί από 5 – 12 % (για διάταξη 2 ηλεκτροδίων) στο 1% (με χρήση του ηλεκτροδίου θωράκισης).

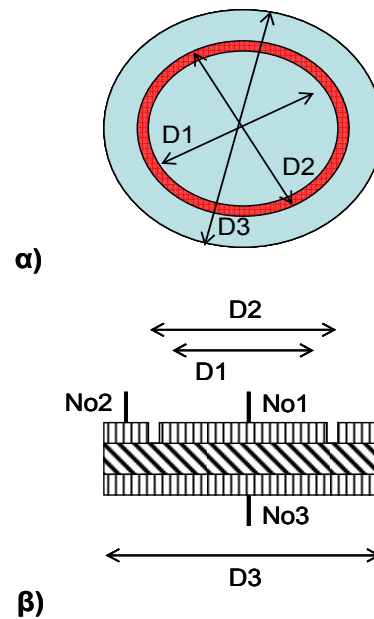
Όσον αφορά το δεύτερο παράγοντα είναι κρίσιμη η ακριβής μέτρηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του πυκνωτή μέτρησης: απόσταση οπλισμών, επιφάνεια δοκιμίου ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή, διάκενο ηλεκτροδίων όταν χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο θωράκισης. Επιπρόσθετα, μη ομοιογένεια στα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζει σημαντικά τον προσδιορισμό του Co.

2.2.1 Πειραματικά αποτελέσματα

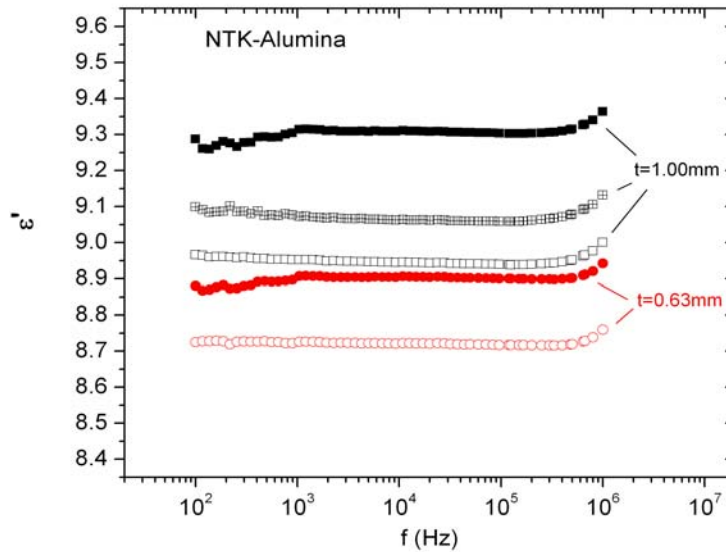
Στο σχ. 4 δείχνουμε τιμές για το ϵ' στην περιοχή συχνοτήτων $10^2 - 10^6$ Hz και σε θερμοκρασία 25 °C. Οι μετρήσεις γίνανε με το Hp 4284A LCR (Agilent) σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων και τα υλικά που εξετάστηκαν ήταν δύο δοκίμια NTK-Alumina (κεραμικά υψηλής καθαρότητας) ιδίου εμβαδού, αλλά διαφορετικού πάχους (1.00 mm και 0.63 mm, με αβεβαιότητα της τάξης του 1%). (Οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στα σχήματα 4 και 5 έγιναν στα πλαίσια του ερευνητικού ευρωπαϊκού προγράμματος CERAMELEC όπου συμμετείχε η ομάδα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής στο ΕΜΠ και συντονιστής ήταν το National Physical Laboratory της Αγγλίας [8]. Σκοπός του προγράμματος ήταν η διερεύνηση της αβεβαιότητας στη μέτρηση της διηλεκτρικής σταθεράς κεραμικών προηγμένης τεχνολογίας με διάφορες μεθόδους μέτρησης).

Το κύριο αποτέλεσμα στο σχ. 4 είναι η εξάρτηση του ϵ' από το πάχος των δοκιμίων (και μετά από τη διαδικασία διόρθωσης). Αυτό αποτελεί ένδειξη για ύπαρξη συστηματικού σφάλματος στις μετρήσεις μας. Δείχνουμε επίσης πως κατά τη διαδικασία διόρθωσης (ιδιαίτερα για δοκίμια με μικρές απώλειες) σημαντικό είναι το στάδιο της μέτρησης της παρασιτικής αγωγιμότητας, Y_0 , που λειτουργεί παράλληλα με αυτήν του πυκνωτή μέτρησης (σχ. 2β). Εφαρμόζοντας διαφορετικό τρόπο μέτρησης του Y_0 κατά τη διαδικασία διόρθωσης οδηγηθήκαμε σε σημαντική απόκλιση της υπολογιζόμενης τιμής για το ϵ' .

Κύρια πηγή συστηματικού σφάλματος για μετρήσεις $\epsilon^*(\omega)$ είναι οι «κακές» επαφές δοκιμίου και ηλεκτροδίων πυκνωτή. Στο σχ. 5 δείχνουμε μετρήσεις $\epsilon'(f)$ για δύο σειρές κεραμικών (Derapox 995 και ACL 2087) με δύο δοκίμια από τη κάθε σειρά (πάχους 1.0

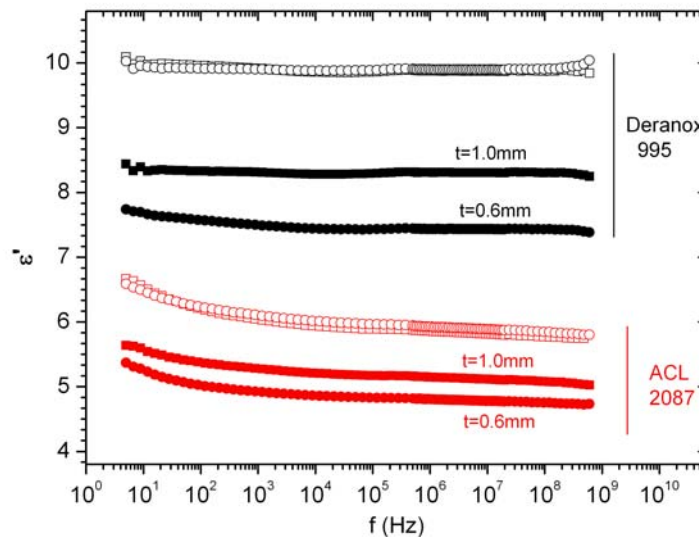


Σχήμα 3 Διάταξη πυκνωτή τριών ηλεκτροδίων σε α) κάτοψη και β) τομή



Σχήμα 4. Μετρούμενες (κλειστά σύμβολα) και υπολογιζόμενες, μετά τη διαδικασία διόρθωσης, (ανοιχτά σύμβολα) τιμές ϵ' για δοκίμια NTK-Alumina πάχους $t = 1.00$ mm (τετράγωνα) και 0.63 mm (κύκλοι). Δίνονται επίσης τιμές ϵ' για το δοκίμιο πάχους 1.00 mm που προσδιορίστηκαν με διαφορετική διαδικασία διόρθωσης (τετράγωνα με σταυρό).

και 0.6 mm αντίστοιχα). Όταν το κεραμικό έρχεται σε άμεση επαφή με το μέταλλο (επιχρυσωμένος ορείχαλκος) του ηλεκτροδίου παρατηρούμε το ίδιο συστηματικό σφάλμα στις προσδιορισθείσες τιμές του ϵ' (μικρότερες τιμές ϵ' για το δοκίμιο με το μικρότερο πάχος). Όταν όμως βελτιώσουμε ηλεκτρικά την επαφή, με χρήση αγωγίμης κόλλας



Σχήμα 5. Προσδιορισθείσες τιμές ϵ' για δοκίμια κεραμικών Deranox 995 και ACL 2087, με πάχος $t = 1.0$ mm (τετράγωνα) και 0.6 mm (κύκλοι). Με ανοιχτά σύμβολα παριστάνονται οι τιμές ϵ' για τα δοκίμια με αγωγή επαφή Ag.

αργύρου, τότε παύει το συστηματικό σφάλμα με το πάχος. Επιβεβαιώνεται εδώ πως οι παρασιτικές χωρητικότητες λόγω κενών αέρα στις επαφές επηρεάζουν περισσότερο την αβεβαιότητα μετρήσεων ϵ' σε δοκίμια με μικρό πάχος. Μετρήσεις μας δείξαν επίσης ότι για υλικά με μεγάλες τιμές ϵ' η χρήση ειδικών αγωγίμων μέσων στην επαφή δοκιμίου – ηλεκτροδίου είναι απαραίτητη [8].

2.3 Διεργασία μέτρησης $\sigma^*(\omega)$ και σ_{DC}

Η μέτρηση της αγωγιμότητας ενός δοκιμίου μπορεί να γίνει με τη διάταξη του επίπεδου πυκνωτή (μετρήσεις 2 επαφών, π.χ. μεταξύ των ηλεκτροδίων No1 και No3 του σχήματος 3), όταν η αγωγιμότητα συνεχούς (όγκου) είναι μικρότερη από 10^{-7} S/cm [9]. Για πιο αγώγιμα δοκίμια ενδείκνυται η μέθοδος των 4 επαφών. Μεθοδολογίες μέτρησης της αγωγιμότητας (για υλικά με ειδική αγωγιμότητα μικρότερη από 1 S/cm) δίνεται σε διεθνή πρότυπα [9, 10].

Για μετρήσεις σε διατάξεις επίπεδου πυκνωτή τα στάδια του προσδιορισμού της αβεβαιότητας είναι τρία, όπως και κατά τη μέτρηση του ϵ^* , και ισχύουν όσα περιγράφησαν στη 2.2. Το ζητούμενο είναι η μέτρηση της σύνθετης αγωγιμότητας Y^* του δοκιμίου και ο προσδιορισμός της αβεβαιότητάς της. Εάν τώρα γράφεται $Y^* = G + iB$, G είναι η αγωγιμότητα του δοκιμίου και η ειδική αγωγιμότητα σ (το πραγματικό μέρος της σύνθετης αγωγιμότητας σ^*) είναι τότε

$$G = \sigma \frac{S}{t} \text{ (S)} \Rightarrow \sigma = G \frac{t}{S} \text{ S/m} \quad (9)$$

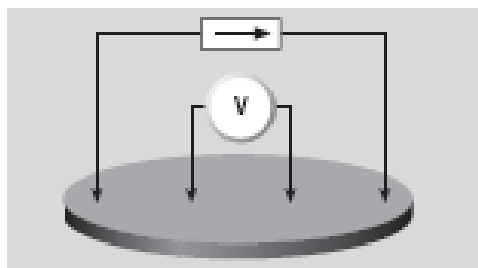
με S να είναι το εμβαδό του δοκιμίου και t το πάχος του (γεωμετρία σχ. 3). Ο συνδυασμός των εξ. (5), (6) και (9) οδηγεί στην παρακάτω σχέση

$$\sigma(\omega) = \epsilon''(\omega) \omega \epsilon_0 \quad (10)$$

η οποία συνδέει το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ'' , με την αγωγιμότητα $\sigma(\omega)$ του δοκιμίου. Από τη σταθερή τιμή του $\sigma(\omega)$ για μικρές συχνότητες υπολογίζεται η αγωγιμότητα συνεχούς, σ_{DC} , του υλικού.

Όταν η αγωγιμότητα του υλικού είναι μεγάλη ($\sigma > 10^{-7}$ S/cm), τότε στις μετρήσεις δύο επαφών οι ωμικές αντιστάσεις των ιδίων των επαφών αποτελούν τον κύριο παράγοντα που επηρεάζει την αβεβαιότητα των μετρήσεων αγωγιμότητας.

Σε αυτήν την περίπτωση οι μετρήσεις με διάταξη 4 ηλεκτροδίων (μετρήσεις 4 επαφών) αποτελούν την ενδεδειγμένη λύση. Σε αυτήν την περίπτωση το γεγονός πως διαφορετικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του ρεύματος και της προκύπτουσας διαφοράς δυναμικού, μειώνει σημαντικά την αβεβαιότητα λόγω των αντιστάσεων των επαφών. Στο διπλανό σχ. 6 παρουσιάζεται, σχηματικά, η διάταξη των 4 ηλεκτροδίων στις μετρήσεις 4 επαφών που διενεργούμε στο εργαστήριό μας.



Σχήμα 6. Διάταξη ηλεκτροδίων για μετρήσεις αγωγιμότητας με τη μέθοδο των 4 επαφών

Ως πηγή ρεύματος χρησιμοποιείται η διάταξη 6220D της Keithley ενώ η τάση μετράται με το 2182A Nanovoltmeter πάλι της Keithley. Για τη διάταξη του σχ. 6 η ειδική αγωγιμότητα συνεχούς, σ_{DC} , υπολογίζεται από τις μετρήσεις των V και I με τη βοήθεια της εξ. (11)

$$\sigma_{DC} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right) \left(\frac{I}{V} \right) \frac{1}{t} \left(\text{S/cm} \right) \quad (11)$$

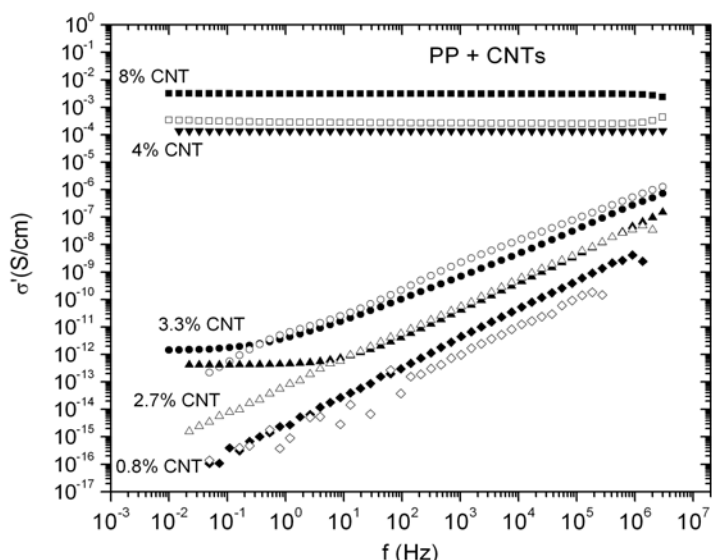
όπου t είναι το πάχος του δοκιμίου (σε cm) [11].

2.3.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Στα σχήματα 7 και 8 που ακολουθούν παρουσιάζονται μετρήσεις αγωγιμότητας $\sigma(\omega)$ και σ_{DC} από σειρές δοκιμίων με μεταβαλλόμενη τιμή της αγωγιμότητάς τους. Συγκεκριμένα,

μετρήθηκαν νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά όπου σε μονωτική πολυμερική μήτρα (πολυπροπυλενίου, PP και πολυαμιδίου, PA) έγινε διασπορά αγωγίμων νανοσωλήνων άνθρακα (πολλαπλών τοιχωμάτων, CNT). Μεταβάλλοντας το ποσοστό των αγωγίμων εγκλεισμάτων μεταβάλλεται και η αγωγιμότητα του υλικού.

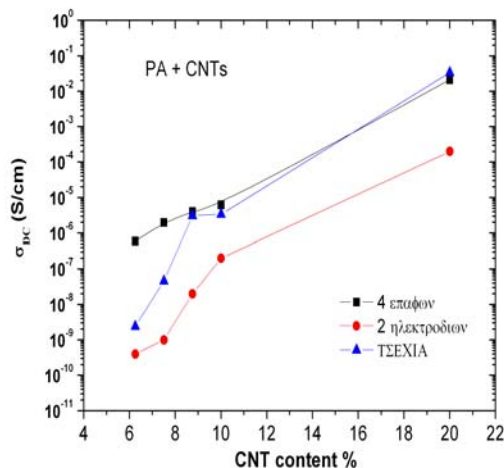
Στο σχήμα 7 παρουσιάζονται μετρήσεις $\sigma(f)$ σε θερμοκρασία 25°C για σύνθετα υλικά με μήτρα PP και εγκλείσματα CNT σε ποσοστό 0.8, 2.7, 3.3, 4 και 8 %. Οι μετρήσεις έγιναν με διάταξη δύο ηλεκτροδίων (χωρίς ηλεκτρόδιο θωράκισης) και τα δοκίμια είχαν μόνο στη μία σειρά μετρήσεων εναποθετημένα ηλεκτρόδια χρυσού (με spattering).



Σχήμα 7. Τιμές σ' για δοκίμια PP με διάφορα ποσοστά CNT, με εναποθετημένα ηλεκτρόδια χρυσού (κλειστά σύμβολα) και χωρίς επεξεργασία της επιφάνειάς τους (ανοιχτά σύμβολα).

Παρατηρούμε πως χωρίς την καλή ηλεκτρική επαφή δοκίμιου-ηλεκτροδίου οι τιμές της αγωγιμότητας μπορεί να μετρηθούν και πάνω από 1 τάξη μεγέθους μικρότερες (ειδικά για τιμές του σ στην περιοχή τιμών $10^{-5} - 10^0$ S/cm). Επίσης για τιμές του σ της τάξης $10^{-10} - 10^{-13}$ S/cm σύνθετες αντιστάσεις λόγω κακών επαφών μπορεί να μην επιτρέψουν τον προσδιορισμό του σ_{DC} .

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται, συγκριτικά, αποτελέσματα μέτρησης σ_{DC} για σύνθετα συστήματα PA με αγωγίμα εγκλείσματα CNTs, ως συνάρτηση του ποσοστού τους. Συγκρίνονται οι τιμές που υπολογίστηκαν με μετρήσεις 2 και 4 επαφών και τιμές που μετρήθηκαν στα ίδια υλικά στο Charles University στη Τσεχία με συνδυασμό της μεθόδου 4 επαφών (Van der Paw μέθοδος) και με τη γεωμετρία 2 ηλεκτροδίων για χαμηλές αγωγιμότητες. Από το σχ. 8 προκύπτει πως για αγωγιμότητες μεγαλύτερες από 10^{-6} S/cm η μέθοδος των 4 επαφών δίνει αποτελέσματα



Σχήμα 8 Τιμές σ_{DC} για δοκίμια PA με διάφορες συγκεντρώσεις CNT, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των CNT. Παρουσιάζονται αποτελέσματα με τη μέθοδο των 2 και των 4 επαφών. Τιμές από μετρήσεις σε εργαστήριο της Τσεχίας δίνονται ως μετρήσεις αναφοράς

μικρότερης αβεβαιότητας. Αντίθετα η μέθοδος με τα 2 ηλεκτρόδια δίνει ικανοποιητικότερα αποτελέσματα για αγωγιμότητες $\sigma < 10^{-6}$ S/cm.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για μετρήσεις σύνθετης αγωγιμότητας/αντίστασης δοκιμίων σε μορφή υμενίου/λεπτού φύλλου, η διεργασία υπολογισμού του ϵ^* και του σ , θεωρείται ως σύνθεση τριών σταδίων: μέτρηση της σύνθετης αγωγιμότητας/αντίστασης της κυψελίδας των μετρήσεων, προσδιορισμός της μιγαδικής χωρητικότητας του συστήματος πυκνωτής-δοκίμιο και υπολογισμός της τιμής $\epsilon^*(\omega)$ και $\sigma(\omega)$ του υπό εξέταση δοκιμίου. Παρουσιάστηκαν οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την αβεβαιότητα της μέτρησης για κάθε ένα από τα στάδια καθώς και ο τρόπος διαχείρισής τους.

Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για μετρήσεις ϵ' , με τη γεωμετρία επίπεδου πυκνωτή, κρίσιμοι παράγοντες αποτελούν

- οι παρασιτικές αντιστάσεις από την κυψελίδα μετρήσεων
- οι καλές ηλεκτρικές επαφές (όχι ύπαρξη πυκνωτών αέρα) δοκιμίου και ηλεκτροδίων πυκνωτή (απαραίτητη η εναπόθεση ηλεκτροδίων για υλικά μεγάλου ϵ')
- τα παρασιτικά φαινόμενα των άκρων του πυκνωτή μέτρησης (βοηθά η χρήση του ηλεκτροδίου θωράκισης, guard ring)

Για τις μετρήσεις της αγωγιμότητας σ διερευνήθηκε, πειραματικά, η συμπληρωματικότητα των μετρήσεων με 2 και 4 επαφές και βρέθηκε πως για δοκίμια με $\sigma > 10^{-6}$ S/cm η μέθοδος των 4 επαφών δίνει αποτελέσματα με ικανοποιητική αβεβαιότητα. Για μικρότερες τιμές αγωγιμότητας η διάταξη των 2 ηλεκτροδίων (σχ. 3) δίνει μικρότερης αβεβαιότητας τιμές για το σ .

Ευχαριστίες

Ευχαριστούμε τους Υποψήφιους Διδάκτορες της ΣΕΜΦΕ, Τομέας Φυσικής, Μάνο Λογγάκη και Χρήστο Πανδή για τις μετρήσεις της αγωγιμότητας στα νανοσύνθετα υλικά.

Βιβλιογραφία

- [1] G. Maier, Prog. Polym. Sci , 26, (2001) 3 - 65
- [2] C. Huang, Q. Zhang, Adv. Mater., 17, (2005) 1153 - 1158
- [3] M. Moniruzzaman, K.L. Winey, Macromolecules, 39 (2006) 5194 - 5205
- [4] “Agilent technologies Impedance Measurement Handbook”, Agilent, (2003)
- [5] ASTM D150-98 *Standard Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation*
- [6] BS 7663:1993 *Methods of test for determination of permittivity and dissipation factor of electrical insulating material in sheet or tubular form*
- [7] *DIN 53483-1 Testing of Insulating Materials; Determination of Dielectric Properties; Definitions, General Information*
DIN 53483-2 Testing of Insulating Materials; Determination of Dielectric Properties; Testing at Standard Frequencies of 50 Hz, 1 kHz, 1 MHz
- [8] CERAMELEC: “*Electrotechnical characteristics of Advanced Technical Ceramics and their measurement*”: Final Report to EC, EC SMT Contract SMT-4-CT96-2118, Brussels (2000)
- [9] ASTM D257-07 *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*
- [10] ASTM D4496-04 *Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials*
- [11] “*Low Level Measurements Handbook*”, Keithley (2004)