

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ZnO/PMMA ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Α. Χ. Πατσιδης¹, Π. Δημητρακέλλης², Ε. Γογγολίδης², Γ. Χ. Ψαρράς^{1,*}

¹Εργαστήριο Ευφυών Υλικών & Νανοδιηλεκτρικών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

² Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα

(*G.C.Psarras@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται για πρώτη φορά ο συνδυασμός ανάπτυξης νανοσύνθετων υλικών διαφορετικής περιεκτικότητας σε πληρωτικό υλικό και εγχάραξης της επιφάνειας με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης για την τροποποίηση της επιφανειακής συγκέντρωσης σε πληρωτικό υλικό και την κατασκευή υλικών με ενισχυμένες διηλεκτρικές ιδιότητες. Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσύνθετων πολυμεθυλομεθακρυλικής (PMMA) μήτρας ενισχυμένων με σωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) ως συνάρτηση της περιεκτικότητας και της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του σύνθετου. Εξετάσθηκε η ηλεκτρική απόκριση των σύνθετων συστημάτων μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων. Η ηλεκτρική διαπερατότητα αυξάνει με την περιεκτικότητα σε εγκλεισμένη φάση και με την επιφανειακή κατεργασία μέσω πλάσματος.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διασπορά ημιαγώγιμων εγκλεισμάτων στο εσωτερικό πολυμερούς αναπτύσσει σύνθετα συστήματα με βελτιωμένη θερμομηχανική απόκριση και υψηλή διηλεκτρική συμπεριφορά, οδηγώντας σε υλικά υψηλού τεχνολογικού ενδιαφέροντος. Αυτός ο τύπος σύνθετων υλικών θα μπορούσε να αποδειχθεί χρήσιμος σε εφαρμογές όπου απαιτούνται ενσωματωμένοι πυκνωτές για την αποθήκευση ενέργειας [1-3]. Η ηλεκτρική απόκριση των νανοσύνθετων υλικών μπορεί να ρυθμιστεί καταλλήλως ελέγχοντας τον τύπο και την ποσότητα των εγκλεισμάτων ούτως ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις για κατάλληλες διηλεκτρικές ιδιότητες σε συνδυασμό με βελτιωμένη θερμομηχανική αντοχή και εύκολη επεξεργασία με σχετικά χαμηλό κόστος [1-5]. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές εφαρμογές όπου η τελική απόδοση του υλικού δεν καθορίζεται εξ ολοκλήρου από τη δομή του υλικού (bulk properties), αλλά εξαρτάται επιπλέον και από τις ιδιότητες της επιφάνειας (surface properties). Επομένως, μια πιθανή τροποποίηση της επιφάνειας του νανοσύνθετου υλικού δύναται να είναι ιδιαίτερα σημαντική και για τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Μια από τις τεχνολογίες που χρησιμοποιείται ευρέως για την επιφανειακή κατεργασία υλικών (ενεργοποίηση, εγχάραξη, εναπόθεση υμενίων) χωρίς να επηρεάζονται οι ιδιότητες του συμπαγούς (bulk) υλικού είναι η τεχνολογία ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης [6-9]. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιείται για πρώτη φορά επιφανειακή εγχάραξη νανοσύνθετων υλικών με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, με αποτέλεσμα την επιλεκτική απομάκρυνση της πολυμερικής μήτρας στην ανώτερη επιφάνεια του υλικού και την αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης σε πληρωτικό υλικό. Η επίδραση της συγκέντρωσης πληρωτικού υλικού αλλά και της εγχάραξης με πλάσμα στις διηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων συστημάτων μελετάται αναλυτικά και σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων ηλεκτρικού πεδίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν νανοσύνθετα στα οποία ως μητρική φάση χρησιμοποιήθηκε πολυμεθυλομεθακρύλιο (polymethyl methacrylate – PMMA). Ως ενισχυτική φάση χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια ZnO διαμέτρου μικρότερης των 100 nm. Τα νανοσύνθετα

συστήματα πολυμερικής μήτρας PMMA με νανο-εγκλείσματα από οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO) κατασκευάστηκαν με συγκεντρώσεις 3 phr και 6 phr (*phr*: parts per hundred resin) και επιστρώθηκαν σε πλαστικά πλακίδια (ακρυλικού τύπου) πάχους 0,8 mm με τη μέθοδο spin-coating δημιουργώντας υμένα νανοσύνθετου υλικού πάχους ~3,5μm.

Για την εγχάραξη των δοκιμών με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης χρησιμοποιήθηκε διάταξη εκκενώσεων διηλεκτρικού φράγματος (dielectric barrier discharge - DBD) η οποία είναι κατάλληλη για επεξεργασία επίπεδων υλικών ομοιόμορφα και σε συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία δωματίου και μη-ελεγχόμενη ατμόσφαιρα). Η συσκευή πλάσματος χρησιμοποιεί εκκενώσεις ηλίου - οξυγόνου (0,6% O₂ in He) και για τη διέγερση του πλάσματος χρησιμοποιείται σταθερή ισχύς ραδιοσυχνότητας 120W στα 13.56MHz [10].

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

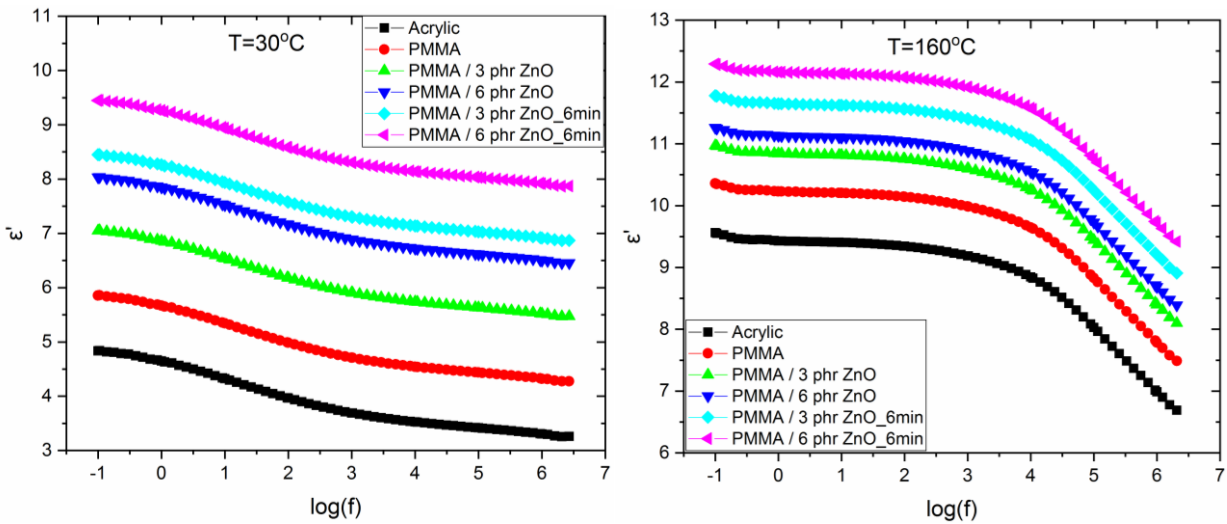
Η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας επιτρέπει τη μελέτη της εξάρτησης του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και τη θερμοκρασία. Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικών με τις διαδικασίες χαλάρωσης στα υπό εξέταση δοκίμια. Στην παρούσα εργασία για τον χαρακτηρισμό των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων πολυμεθυλομεθακρυλικής μήτρας ενισχυμένων με σωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) εφαρμόστηκε η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος (BDS-Broadband Dielectric Spectroscopy).

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος συχνοτήτων από 10⁻¹ Hz έως 10⁷ Hz, με χρήση της ηλεκτρικής γέφυρας Alpha-N Analyser (High resolution dielectric analyzer) της εταιρείας Novocontrol. Όλα τα εξετασθέντα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ισόθερμες σαρώσεις συχνοτήτων. Η κυψελίδα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η BDS 1200 της ίδιας εταιρείας. Το εύρος των θερμοκρασιών, στο οποίο εξετάστηκαν τα δείγματα, ήταν από 30°C έως 160°C με θερμοκρασιακό βήμα 10°C. Η θερμοκρασία ελέγχεται από το σύστημα Novotherm της εταιρείας Novocontrol με ακρίβεια ±0.1°C. Η διάταξη είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου ελέγχονται και αποθηκεύονται όλα τα δεδομένα.

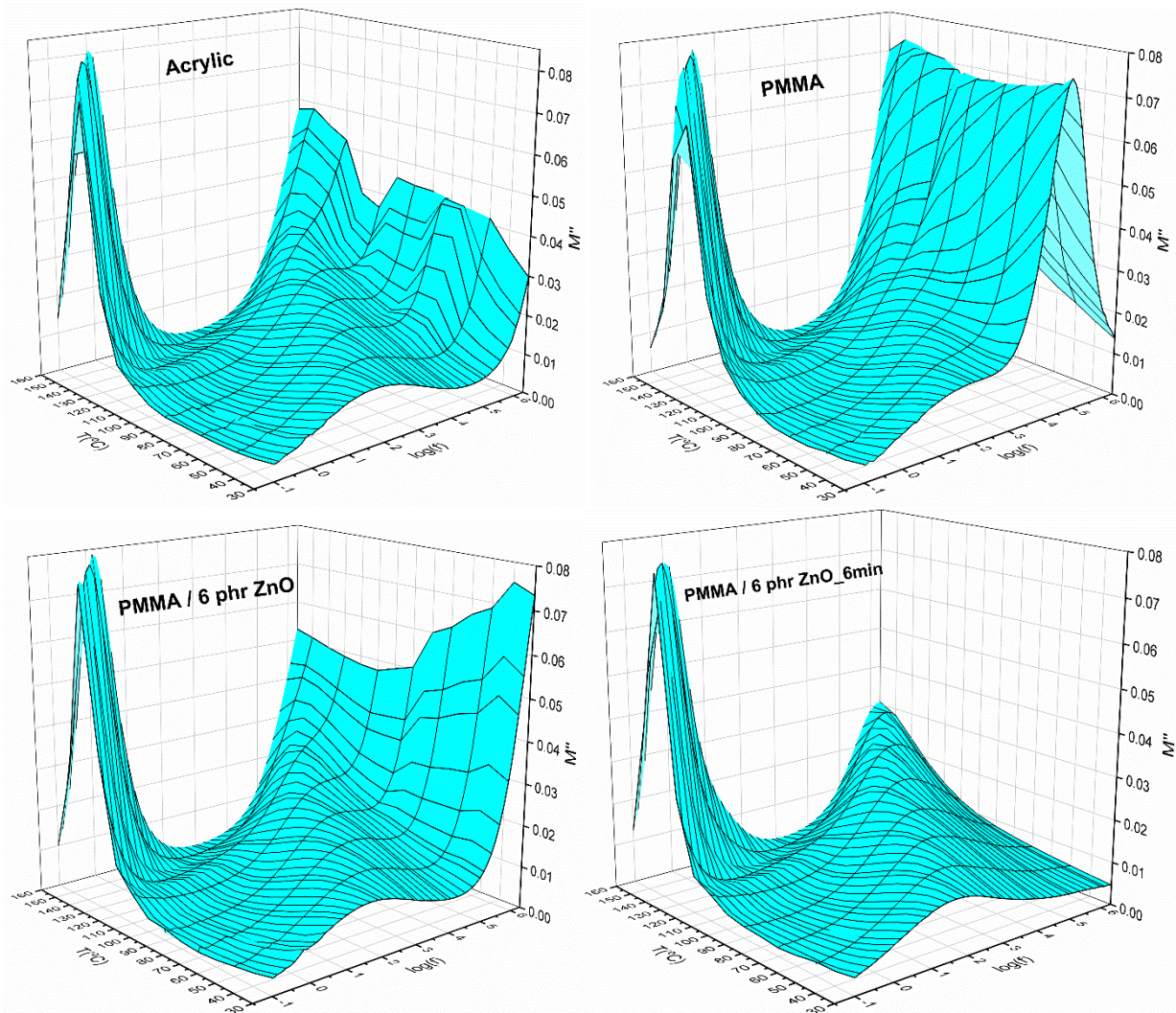
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ως κύριο στόχο η παρούσα εργασία έχει τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων συστημάτων PMMA / ZnO ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των ημιαγωγικών σωματιδίων και εγχάραξης της επιφάνειας με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης για την τροποποίηση της επιφανειακής συγκέντρωσης σε πληρωτικό υλικό για την κατασκευή υλικών με ενισχυμένες διηλεκτρικές ιδιότητες. Για την καλύτερη κατανόηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων κατασκευάστηκαν συγκριτικά διαγράμματα $\epsilon' = F(\log(f))$ που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Από τα διαγράμματα του Σχήματος 1 προκύπτει πως τα ενισχυμένα δοκίμια παρουσιάζουν, εν γένει, μεγαλύτερες τιμές του ϵ' σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων, που εξετάστηκαν. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ZnO οδηγεί σε αύξηση των τιμών της διαπερατότητας ϵ' . Τα κεραμικά εγκλείσματα έχουν τιμές διαπερατότητας πολύ μεγαλύτερες από αυτήν της πολυμερικής μήτρας με αποτέλεσμα η διαπερατότητα των νανοσύνθετων να αυξάνει με την περιεκτικότητα σε ZnO.

Η εικόνα αυτή είναι κοινή σε όλο το φάσμα θερμοκρασιών (30°C - 160°C). Η εγχάραξη της επιφάνειας με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης τροποποιώντας την επιφανειακή συγκέντρωση των νανοσύνθετων επιφέρει μεγαλύτερες τιμές στο πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας. Η θερμική ενέργεια που προσφέρεται με την αύξηση της θερμοκρασίας δίνει τη δυνατότητα στα μόνιμα και επαγόμενα δίπολα να ακολουθήσουν τις εναλλαγές του πεδίου επιτυγχάνοντας υψηλότερες τιμές πόλωσης. Υπό ισόθερμες συνθήκες το ϵ' μειώνεται καθώς αυξάνεται η συχνότητα. Αυξάνοντας τη συχνότητα τα δίπολα δεν μπορούν να ακολουθήσουν τη γρήγορη εναλλαγή του εφαρμοζόμενου πεδίου με αποτέλεσμα τις μειωμένες τιμές του ϵ' .



Σχήμα 1. Καμπύλες του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') των συστημάτων που μελετήθηκαν ως προς το λογάριθμο της συχνότητας f .



Σχήμα 2. Καμπύλες μεταβολής του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου (M'') συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας f και της θερμοκρασίας T .

Τα 3D διαγράμματα στο Σχήμα 2 απεικονίζουν τις καμπύλες μεταβολής του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας και της θερμοκρασίας. Ο φορμαλισμός του ηλεκτρικού μέτρου επιλέγεται ως κατάλληλος για τη μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υπό εξέταση νανοσύνθετων συστημάτων. Καταγράφονται δύο διεργασίες, μία στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων και μία στην αντίστοιχη των ενδιάμεσων, οι οποίες γίνονται αντιληπτές από τον σχηματισμό κορυφών στα διαγράμματα $M'' = F(\log(f), T)$. Το γεγονός ότι παρατηρούνται και στο δοκίμιο του υποστρώματος (πλαστικό πλακίδιο ακρυλικού τύπου) υποδηλώνει πως σχετίζονται με αυτό. Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών γίνεται καταγραφή της πιο αργής διεργασίας, η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης. Το φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης ή αλλιώς Maxwell Wagner Sillars effect εμφανίζεται σε σύνθετα ή πολυφασικά συστήματα υλικών, λόγω της συγκέντρωσης μη δέσμιων φορτίων στη διεπιφάνεια των φάσεων, παρατηρείται όμως και σε μη ενισχυμένα πολυμερή όταν συνυπάρχουν άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές, αλλά και εξαιτίας της παρουσίας πλαστικοποιητών, προσμίξεων και άλλων ουσιών στο εσωτερικό των πολυμερών. Η διεργασία που καταγράφεται στην περιοχή των ενδιάμεσων συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών αποδίδεται στη μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση του υποστρώματος (α-χαλάρωση). Με την προσθήκη του PMMA η κορυφή αυτή εμφανίζεται σαν υπέρθεση δύο κορυφών μιας και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PMMA είναι $\sim 99^{\circ}\text{C}$ όπως και του υποστρώματος ^[11]. Τέλος στο 3D διάγραμμα του PMMA στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων καταγράφεται ο σχηματισμός μιας τρίτης κορυφής η οποία αποδίδεται στην παρουσία εναπομείναντα διαλύτη από το στάδιο της παρασκευής. Ο συνδυασμός της προσθήκης των νανοεγκλεισμάτων του ZnO και η τροποποίηση της επιφάνειας των δοκιμίων με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης εξαλείφει την κορυφή αυτή.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη, χαρακτηρισμός μελέτη και τροποποίηση επιφάνειας των νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας PMMA με ZnO. Από το διηλεκτρικό χαρακτηρισμό μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος μελετήθηκε η ηλεκτρική απόκριση των νανοσύνθετων. Τα φαινόμενα που καταγράφονται περιλαμβάνουν συνεισφορά τόσο από το υπόστρωμα και την πολυμερική μήτρα όσο και από την ενισχυτική φάση. Η ηλεκτρική διαπερατότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα και της θερμοκρασίας και μείωση της συχνότητας. Η εγχάραξη της επιφάνειας με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης μεταβάλλοντας την επιφανειακή συγκέντρωση σε ZnO επιφέρει μεγαλύτερες τιμές στο πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας. Στα 3D διαγράμματα $M'' = F(\log(f), T)$, καταγράφονται δύο διεργασίες, μία στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων και μία στην αντίστοιχη των ενδιάμεσων συχνοτήτων. Το γεγονός ότι παρατηρούνται και στο δοκίμιο του υποστρώματος υποδηλώνει πως σχετίζονται με αυτό. Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών γίνεται καταγραφή της πιο αργής διεργασίας, η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης. Η διεργασία που καταγράφεται στην περιοχή των ενδιάμεσων συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών αποδίδεται στη μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση του υποστρώματος (α-χαλάρωση).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Patsidis, G.C. Psarras. Smart Mater. Struct. 22 (2013) 115006.
- [2] G.N. Mathioudakis, A.C.Patsidis, G.C. Psarras. J. Therm. Anal. Calorim. 116 (2014) 27-33.
- [3] A. Patsidis, G.C. Psarras. Exp. Pol. Lett. 4 (2008) 234-243.
- [4] G. Ioannou, A. Patsidis, G.C. Psarras. Comp. A. 42 (2011) 104-110.
- [5] A.C. Patsidis, K. Kalaitzidou, G.C. Psarras. Mater. Chem. Phys. 135 (2012) 798.
- [6] P. Dimitrakellis, E. Gogolides. Microelectron. Eng. 194 (2018) 109-115.
- [7] D. J. Pappas. Vac. Sci. Technol. A 29 (2011) 02130.

- [8] B. Bhushan, Y. C. Jung Prog. Mater. Sci. 56 (2010) 1.
- [9] P. Dimitrakellis, A. Travlos, V.P. Psycharis, E. Gogolides. Plasma Processes and Polymers 14 (2017).
- [10] P. Dimitrakellis, A. Zeniou, Y. Stratakos, E. Gogolides. Plasma Sources Sci. Technol. 25 (2016) 025015.
- [11] N.M. Elshereksi, S.H. Mohamed, A. Arifin, Z.A. Mohd Ishak. J. Phys.Sci. 25(2014) 15–27.