

05

Диагностика диэлектрических материалов с несколькими группами времен релаксации

© А.Г. Карпов, В.А. Клемешев

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.g.karpov@spbu.ru

(Поступило в Редакцию 12 июля 2017 г.)

Предложен и разработан комплекс средств регистрации и предварительной обработки диэлектрометрической информации для исследования поляризации и деполяризации диэлектрических материалов. Основное внимание уделено обработке диэлектрометрических данных неоднородных материалов с помощью диэлектрических диаграмм. Реализован экспресс-анализ, результаты которого могут быть использованы в качестве начальных приближений в более точных (и сложных, и времязатратных) итерационных алгоритмах модельной подгонки.

DOI: 10.21883/JTF.2018.04.45737.2429

Введение

Одним из наиболее информативных методов изучения диэлектрических материалов представляется анализ процессов их поляризации и деполяризации [1–3]. Получаемая при этом информация содержит сведения как о структуре и внутренних связях материала, так и о его функциональных свойствах.

Следует отметить, что даже простое эмпирическое выявление отличий данного образца от некоторого эталона также представляет собой существенный шаг вперед для производства композитных материалов и изделий на их основе, поскольку появляется возможность объективного контроля стабильности технологических процессов. Характеристикой динамических свойств диэлектрического материала является комплексная диэлектрическая проницаемость:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (1)$$

где $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ — соответственно действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, причем $\varepsilon_0 = \varepsilon^*|_{\omega=0}$, $\varepsilon_\infty = \varepsilon^*|_{\omega=\infty}$.

Обычно данные диэлектрической спектроскопии представляются в виде зависимостей ε' , ε'' или $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ от частоты или длины волны воздействующего электрического поля (рис. 1).

Представление в виде частотных зависимостей не позволяет легко проанализировать данные и оценить значение отклонения от ожидаемой зависимости. Более подходящим представлением является диэлектрическая диаграмма в комплексной плоскости (диаграмма Арганда), когда строится зависимость мнимой части комплексной части диэлектрической проницаемости от ее действительной части, причем каждая точка характеризует отдельное значение частоты (рис. 2).

Рис. 3 показывает перспективное трехмерное построение ε^* , совмещающее как частотные зависимости, так и диэлектрическую диаграмму.

В отличие от случаев, представленных на рис. 1 и 2, где распределение времен релаксации вокруг единственного центрального τ_0 определяется малой неоднородностью материала (например, вследствие наличия дефектов или шероховатости), здесь имеется несколько механизмов поляризации, в том числе для образцов, изготовленных из нескольких различных веществ. И в этом случае диаграмма в координатах ε' и ε'' в комплексной плоскости является удобным представлением для описания составной диэлектрической проницаемости, определяемой перекрывающимися аддитивными дисперсиями.

Для более детального отображения используют локальные графические линзы. Формулы графической линзы приведены ниже:

$$x_i = k_z m_z (\text{Re}_i - \text{Re}_0), \quad y_i = k_z m_z (\text{Im}_i - \text{Im}_0), \quad (2)$$

где k_z — коэффициент увеличения линзы (обычно $k_z = 2^n$; $n = 0, 1, 2, \dots$), Re_0 и Im_0 — начальные границы зоны увеличения, m_z — масштабный коэффициент.

Модель диэлектрической диаграммы для диагностики диэлектрических материалов с несколькими группами времен релаксации

Здесь предполагается наличие нескольких механизмов поляризации или один механизм поляризации с набором различных времен релаксации для образцов, изготовленных из нескольких различных веществ. И в этом случае диаграмма в координатах ε' и ε'' (рис. 4) в комплексной плоскости является удобным представлением для описания составной диэлектрической проницаемости, определяемой перекрывающимися аддитивными дисперсиями.

Данные для низкочастотной области количественно описываются уравнением

$$\begin{aligned} \epsilon_1^* - \epsilon_{1\infty} &= (\epsilon_1' - \epsilon_{1\infty}) - i\epsilon_1'' \\ &= (\epsilon_0 - \epsilon_{1\infty})/[1 + (i \cdot \omega/\omega_1)^{1-\alpha}], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\omega_1 = 2\pi/\tau_{01}$. Диаграмма ϵ_1^* считается дугой окружности (что соответствует приближениям Дебая или

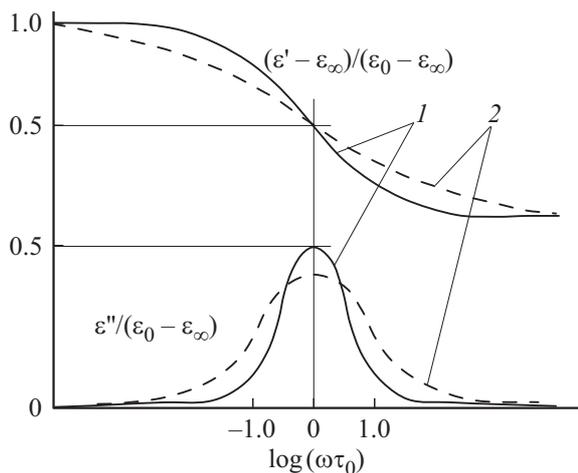


Рис. 1. Симметризованные нормализованные кривые в логарифмическом масштабе по частоте; 1 — кривые построены в результате расчета по модели Дебая, 2 — экспериментальные данные.

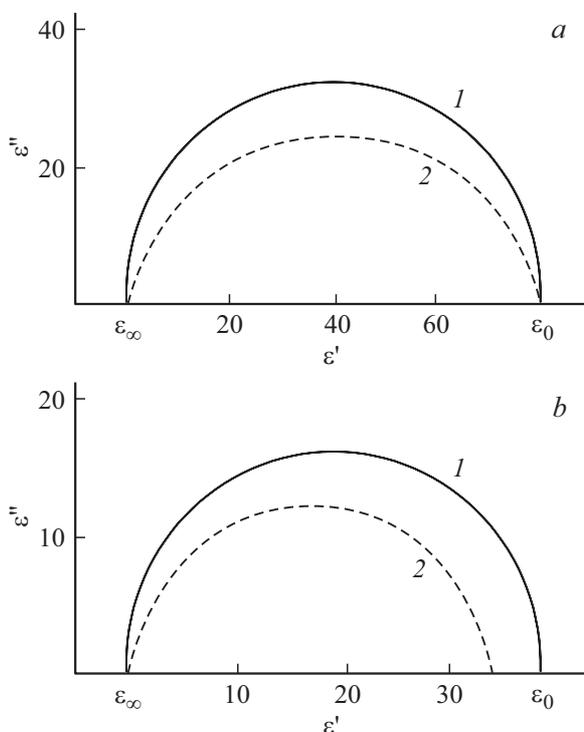


Рис. 2. Диэлектрические диаграммы воды (a) и метилового спирта (b); 1 — кривые построены в результате расчета по модели Дебая, 2 — экспериментальные данные.

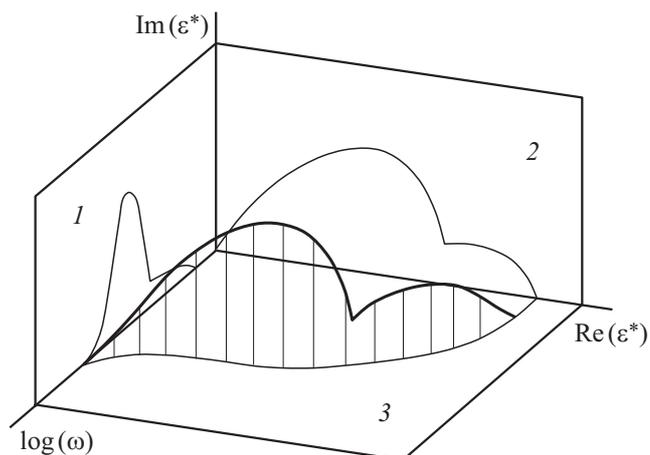


Рис. 3. Совместное изображение частотных зависимостей и диэлектрической диаграммы; 1 — плоскость мнимой компоненты, 2 — плоскость диэлектрической диаграммы, 3 — плоскость действительной компоненты.

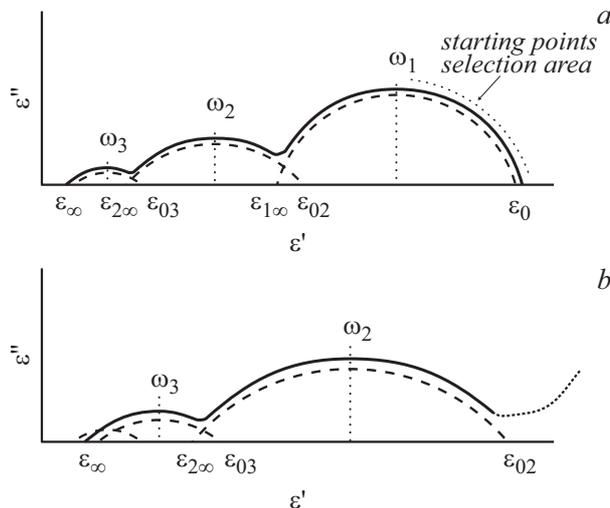


Рис. 4. Диэлектрическая диаграмма для материала с составной поляризацией. a — общая диэлектрическая диаграмма, b — высокочастотная часть ϵ^* : ϵ_{hf}^* (масштаб 2:1).

Коулов [4,5]) с пересечением ϵ' в точках ϵ_0 и $\epsilon_{1\infty}$ с центральной частотой ω_1 .

Ход и изгиб траектории на более высоких частотах показывают наличие не одного, но двух дальнейших перекрывающихся областей дисперсии. Чтобы отделить их от низкочастотной составляющей, надо вычесть из ϵ^* величину $\delta\epsilon_1^* = \epsilon_1^* - \epsilon_{1\infty}$, вычисленную по ϵ_0 , $\epsilon_{1\infty}$ и ω_1 , соответствующим низкочастотным данным. Для частот $\omega > 10\omega_1$ разность, которую обозначим $\epsilon_{hf}^* = \epsilon_{hf}' - i\epsilon_{hf}''$, выражается с достаточной точностью как

$$\begin{aligned} \epsilon_{hf}' &= \epsilon' - (\epsilon_0 - \epsilon_{1\infty})(\omega_1/\omega), \\ \epsilon_{hf}'' &= \epsilon'' - (\epsilon_0 - \epsilon_{1\infty})(\omega_1/\omega). \end{aligned} \quad (4)$$

Эта процедура дает ε_{hf}^* , показанную на рис. 4, *b*. Значения ее низкочастотной области связываются дугой окружности вокруг центральной частоты ω_2 .

Отклонение экспериментальных данных от дуги окружности при еще более высоких частотах показывает наличие третьей области дисперсии. Грубый расчет наводит на мысль, что второе вычитание вклада $\delta\varepsilon_2^*$ дает также диаграмму вида дуги окружности и для третьей области, но для детального анализа данных обычно бывает слишком мало. Вместо этого была выполнена оценка центральной частоты ω_3 третьей области дисперсии, для которой ε' лежит между ε_{03} и ε_∞ .

Обработка диэлектрической диаграммы для диагностики диэлектрических материалов с несколькими группами времен релаксации

Очевидно, что для применения рассмотренного способа необходимо на каждом шаге выполнять привязку данных к дуге окружности. Задача нахождения „наилучшей окружности“ по набору точек данных (x_i, y_i) на плоскости, где $i = 1, \dots, N$, не является совсем тривиальным упражнением, как это может показаться на первый взгляд. В качестве необходимых элементов для такого анализа методом наименьших квадратов нужны начальные оценки радиуса R^0 и координат центра окружности (P_x^0, P_y^0) . Для этого надо произвольно указать любые три точки (для привязки точек к окружности, конечно, нужно иметь $N \geq 3$) и получить следующие оценки:

$$\begin{bmatrix} P_x^0 \\ P_y^0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \cdot \begin{bmatrix} (y_3 - y_2)[(x_2^2 + y_2^2) - (x_1^2 + y_1^2)] \\ - [(x_3^2 + y_3^2) - (x_2^2 + y_2^2)] \\ (x_2 - x_1)[(x_3^2 + y_3^2) - (x_2^2 + y_2^2)] \\ - (x_3 - x_2)[(x_2^2 + y_2^2) - (x_1^2 + y_1^2)] \end{bmatrix} \\ \times [(x_2 - x_1)(y_3 - y_2) - (x_3 - x_2)(y_2 - y_1)]^{-1}, \quad (5) \\ R^0 = [(x_1 - P_x^0)^2 + (y_1 - P_y^0)^2]^{1/2}.$$

Здесь точки отмечены индексами 1, 2 и 3 для простоты.

Проблема этой процедуры состоит в том, что она не берет в рассмотрение все N точек. Следовательно, надежность результата вычислений сильно зависит от начального выбора трех точек, тем более что в нашем случае этот выбор предопределен. Нам необходимо выбирать указанные точки в низкочастотной части каждой области дисперсии: в области нарастания значений диэлектрической диаграммы при нарастании ω (рис. 4). Можно, конечно, рассмотреть $N! / (3!(N-3)!)$

наименьших квадратов мы слегка модифицировали итерационный алгоритм работы [6].

Тривиальный подход к содержательной обработке диэлектromетрических спектров состоит в анализе отклонений измеренного отклика от отклика, полученного от заведомо работоспособного образца. Отличия могут носить как качественный, так и количественный характер. Последний характеризуется изменением времен релаксации и величины релаксационных пиков, число же пиков не изменяется. Качественные изменения отклика характеризуются изменением формы — числа релаксационных пиков. Для автоматической обработки спектров необходимо определить количественную характеристику формы спектра (число пиков) и количественные параметры каждого релаксационного пика (значение времени релаксации, высота пика, полуширина на полувысоте). Здесь можно воспользоваться аппаратом обработки кривых, содержащих максимумы (пики). С помощью такого анализа мы сможем количественно охарактеризовать отклонения. Однако, не зная природы этих отклонений, определенно судить о свойствах исследуемого образца все же нельзя.

Решить эту проблему можно, проследив технологическую цепочку или моделируя ее для заведомо „хорошего“ образца, периодически фиксируя диэлектromетрические отклики. Тогда каждой стадии технологического процесса мы, во-первых, поставим в соответствие диэлектromетрический отклик и, во-вторых, выявим тенденцию его изменения. Это позволяет характеризовать отклонения диэлектromетрического отклика, не совпадающего ни с одним из набора контрольных. Здесь возникает задача быстрого выхода на контрольный отклик, ближайший по своим характеристикам к измеренному. Наиболее эффективно она решается с помощью системы информационно-экспертного типа, информационный банк которой содержит контрольные отклики, а метод доступа основан на коде, структура которого определяется формой диэлектromетрического отклика (например, число пиков и число параметров, их характеризующих), численными же значениями элементов кода служат значения параметров диэлектromетрического отклика. Иерархия свойств отклика, отраженная в структуре кода доступа, обеспечивает быстрое и эффективное извлечение контрольного отклика, ближайшего к измеренному. Вся процедура необходима для дальнейшей характеристики состояния исследуемого образца по отклонениям измеренного отклика от контрольного. Таким образом, информационно-экспертная система в применении к диэлектromетрической спектроскопии использует фреймовую модель знаний.

Заключение

Нами разработан и рассмотрен комплекс средств регистрации и предварительной обработки диэлектromетрической информации.

Основное внимание уделено обработке диэлектromетрических данных неоднородных материалов с помощью диэлектрических диаграмм. Здесь мы ограничились предварительной оценочной обработкой, результаты которой могут быть использованы в качестве начальных приближений в более точных (и сложных, и времязатратных) итерационных алгоритмах модельной подгонки.

Тщательный и точный анализ различия между пакетами экспериментальных и модельных данных можно провести с помощью метода остаточных разностей. Появление неслучайных (детерминированных) компонентов в зависимости остаточных разностей от частоты является прямым доказательством несоответствия (полного или локального) между пакетами.

Другим способом анализа отклонений является получение разностей в виде последовательных векторных сумм. Они подчеркивают неслучайный характер разностей, даже когда он проявляется в узкой локальной зоне. Векторные разности между двумя пакетами данных задаются выражениями:

$$x_i = k_\alpha m_z (\operatorname{Re}_{i,1} - \operatorname{Re}_{i,2}) + p m_z \operatorname{Re}_{i,2}, \quad (6)$$

$$y_i = k_\alpha m_z (\operatorname{Im}_{i,1} - \operatorname{Im}_{i,2}) + p m_z \operatorname{Im}_{i,2}, \quad (7)$$

где $\operatorname{Re}_{i,1}$, $\operatorname{Re}_{i,2}$, $\operatorname{Im}_{i,1}$, $\operatorname{Im}_{i,2}$ — оба пакета данных для $\omega_{i,1} = \omega_{i,2} = \omega_i$, k_α — коэффициент усиления разностей, параметр $p = 0$ для нулевого базирования разностей и $p = 1$ для разностей, базированных на диаграмме $\operatorname{Re}_{i,2}$, ($\operatorname{Im}_{i,2}$). Улучшить представление векторных разностей можно с помощью графической линзы.

Список литературы

- [1] Hyde P.J. // Proc. IEEE. 1970. Vol. 117. N 9. P. 1891–1901.
- [2] Алмазов А.А., Егоров Н.В., Резников М.А. и др. Методы и средства диагностики несущей способности изделий из композитов: Практика создания и применения. Рига: Зинатне, 1991. Т. 2. С. 125–131.
- [3] Карпов А.Г., Егоров Н.В. // ПТЭ 1999. Т. 42. № 6. С. 63–67.
- [4] Jonsher A.K. // Phys. Thin Films. 1980. Vol. 11. P. 202.
- [5] Bottelberghs P.H. Solid Electrolytes. General Principles, Characterization, Materials, Applications/ Eds. P. Hagenmuller, W. van Gool. N. Y.: Academic Press, 1978. 539 p.
- [6] Macdonald J.R., Schoonman J., Lehnen A.P. // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 131. P. 77.