

08;12
©1993 г.

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОАКУСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ПОЛЯРИЗАЦИИ В ОБЪЕМЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

А.Г.Розно

Получены аналитические выражения, описывающие преобразование напряженности электрического поля и поляризации, неоднородно распределенных в объеме материала в электрический импульс с помощью акустических волн. Рассматривается связь параметров преобразования со свойствами диэлектрика.

Введение

Напряженность электрического поля и поляризация в объеме диэлектриков во многих случаях являются неоднородными. Непосредственное измерение величины и пространственного распределения этих параметров может быть использовано как для контроля состояния диэлектриков в электротехнических и электронных устройствах, так и для исследования определяющих объемную электризацию процессов контактной и высокоэнергетической (при облучении заряженными частицами) инъекции, неоднородных изменений состава и структуры материала, находящегося во внешнем электрическом поле [1-3].

Из неразрушающих методов контроля объемного электрического поля и поляризации значительное распространение в последнее время приобретают электроакустические. Этим методов два: первый заключается в регистрации электрического сигнала, который генерируется образцом, содержащим в общем случае поле и поляризацию в объеме, при прохождении через него акустической волны ("акустическое зондирование") [4-6]; второй, по существу ему сопряженный, заключается в измерении акустического отклика образца при воздействии на него электрического импульса (метод "импульсной электрострикции") [7-9].

Использование этих методов для изучения электризации различных по свойствам диэлектриков (полимеров, кристаллов, стекла, керамики) возможно при наличии корректного теоретического обоснования. К настоящему времени точный теоретический анализ проведен только для "акустического зондирования" неполярных диэлектриков [6,10]. В настоящей работе рассматриваются процессы преобразования статических напряженности поля и поляризации, распределенных в объеме материала, в электрический импульс для диэлектриков с произвольными характеристиками.

“Акустическое зондирование”

Данный метод заключается в измерении тока в плоском образце, через который проходит акустическая продольная волна. Волна должна иметь предельно простую пространственно-временную форму. На рис. 1 представлена схема измерения и практически используемые варианты формы волны. Аналитически форма волны может быть представлена в следующем виде:

$$\begin{aligned} S &= S_m, & 0 \leq x \leq v_a t, \\ S &= 0, & v_a t < x \leq h \end{aligned} \quad (1)$$

или

$$\begin{aligned} u &= u_m, & 0 \leq x \leq v_a t, \\ u &= 0, & v_a t < x \leq h, \end{aligned} \quad (2)$$

где u — продольное смещение материала при деформации, $S = \partial u / \partial x$ — деформация, v_a — продольная скорость звука, h — толщина образца.

Поскольку система одномерна, то для всех векторных величин здесь и в дальнейшем рассматривается проекция на главную ось. Сначала рассмотрим вариант (1).

При прохождении волны происходят изменение свойств материала и перемещение зарядов. При этом в образце возникает ток, который определяется из уравнения

$$\frac{dD}{dt} = \frac{I(t)}{A}, \quad (3)$$

где D — электрическая индукция, A — площадь образца,

$$D = D(x) + \delta D(x, t), \quad (4)$$

где $D(x) = \epsilon_s \epsilon_0 E(x)$ — электростатическая индукция в исходном образце, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, $\delta D(x, t)$ — изменение индукции в результате деформации.

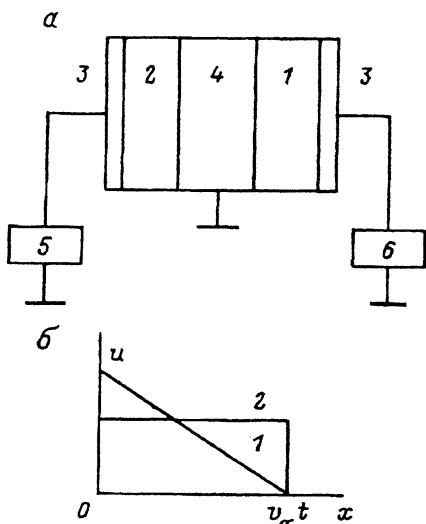


Рис. 1. Схема метода “акустического зондирования” электрического поля и поляризации (а) и возможные (идеализированные) варианты формы акустической волны (б).

а: 1 — образец; 2 — пьезокристалл, генерирующий акустическую волну; 3 — электроды, 4 — звукопровод, 5 — генератор высоковольтных импульсов; 6 — измеритель импульса тока; б: 1 — “степень деформации”, $\partial u / \partial x = \text{const}$ при $0 \leq x \leq v_a t$; 2 — “узкая зона деформации”, $u = \text{const}$ при $0 \leq x \leq v_a t$, $\partial u / \partial x = -\text{const} \cdot \delta(x - v_a t)$, u — смещение, v_a — продольная скорость звука, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака.

Поскольку $\delta D \sim S$, а S' — малая величина, то (3) в частных производных имеет вид

$$\frac{\partial \delta D}{\partial t} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{I(t)}{A}. \quad (5)$$

В дальнейшем удобно представлять $D(x)$ в форме

$$D(x) = \varepsilon_\infty \varepsilon_0 E(x) + P(x), \quad (6)$$

где ε_∞ — высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость, $P(x)$ — релаксационная поляризация.

Соответственно

$$\delta D = \delta(\varepsilon_\infty \varepsilon_0 E) + \delta P. \quad (7)$$

Теперь, если проинтегрировать (5) по координате, используя (1), (7), а также

$$\delta \varepsilon_\infty = \frac{\partial \varepsilon_\infty}{\partial S} S_m,$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -v_a \frac{\partial u}{\partial x},$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -v_a \frac{\partial S}{\partial x}$$

(общие свойства бегущих волн), то получим

$$\frac{\partial \varepsilon_\infty}{\partial S} \varepsilon_0 v_a E(v_a t) S_m - \varepsilon_s \varepsilon_0 v_a E(v_a t) S_m + \int_0^h \frac{\partial \delta P}{\partial t} dx = \frac{I(t)h}{A}. \quad (8)$$

Здесь $E(v_a t)$ — величины напряженности статического поля в исходном образце в плоскости с координатой $x = v_a t$ (это фронт волны).

Релаксационная поляризация может создаваться различными типами диполей; каждая подсистема одинаковых диполей характеризуется поляризацией P_i , поляризуемостью χ_i и временем релаксации τ_i .

Диэлектрическая проницаемость и параметры релаксационной поляризации связаны соотношением

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i \frac{\chi_i}{1 + (\omega \tau_i)^2}, \quad (9)$$

где ω — частота.

Рассмотрим изменение при деформировании поляризации, соответствующей какому-нибудь типу диполей. Непосредственно после деформирования

$$\delta P_i(0) = \frac{\partial P_i}{\partial S} S_m,$$

равновесное значение той же величины

$$\delta P_i(\infty) = \frac{\partial \chi_i}{\partial S} E \cdot S_m,$$

тогда зависимость изменения поляризации от времени после деформирования

$$\delta P_i(t) = \frac{\partial P_i}{\partial S} S_m \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_i} \right\} + \frac{\partial \chi_i}{\partial S} E \cdot S_m \left(1 - \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_i} \right\} \right). \quad (10)$$

Отсюда с учетом (1) и

$$S(x, t) = S \left(t - \frac{x}{v_a} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^h \delta P_i dx &= \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial \chi_i}{\partial S} \int_0^{v_a t} E(x) dx - \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_i} \right\} \times \right. \\ &\times \left. \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial S} \int_0^{v_a t} E(x) \exp \left\{ \frac{x}{v_a \tau_i} \right\} dx + \int_0^{v_a t} \frac{\partial P_i}{\partial S}(x) \exp \left\{ \frac{x}{v_a \tau_i} \right\} dx \right) \right] S_m. \end{aligned} \quad (11)$$

Отсюда ясно, что если $\tau_i \sim h/v_a$, иными словами, если $\varepsilon(\omega)$ имеет дисперсию в области частоты $\omega_0 = (2\pi v_a)/h$, то это существенно влияет на результат измерения поля и поляризации. Если такая дисперсия отсутствует, т.е. если $h/(v_a \tau_i) \gg 1$ или $h/(v_a \tau_i) \ll 1$, то выражение (11) сильно упрощается. Поэтому можно сразу представить окончательный результат

$$\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial S}(\omega_0) - \varepsilon(\omega_0) \right] \varepsilon_0 v_a E(v_a t) S_m + \left[\frac{\partial P_f}{\partial S}(v_a t) - P_f(v_a t) \right] v_a S_m = \frac{I(t)h}{A}, \quad (12)$$

$P_f = \sum_i P_j$ для тех подсистем диполей, для которых $\tau_j \gg h/v_a$,

$\varepsilon(\omega_0) = \varepsilon_\infty + (1/\varepsilon_0) \sum_k \chi_k$ для диполей с $\tau_k \ll h/v_a$.

Поскольку $\partial \varepsilon / \partial S$ — равновесная величина, то следует учесть также влияние на нее изменения температуры в деформированной области материала (при временах акустического воздействия 10^{-6} – 10^{-9} с теплопередачей можно пренебречь)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)_T + \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial S}, \quad (13)$$

где

$$\frac{\partial T}{\partial S} = -\frac{\alpha M T}{C_p},$$

α — коэффициент теплового расширения, M — модуль упругости, C_p — удельная теплоемкость материала.

Переход от формы волны (1) к форме (2) сводится к дифференцированию (12) по координате

$$\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial S}(\omega_0) - \varepsilon(\omega_0) \right] \varepsilon_0 v_a \frac{\partial E}{\partial x}(v_a t) u_m + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial P_f}{\partial S}(v_a t) - P_f(v_a t) \right] v_a u_m = \frac{I(t)h}{A}. \quad (14)$$

Метод "импульсной электрострикции"

При воздействии электрического импульса на диэлектрик в нем возникают механические напряжения. При наличии в образце собственного электрического поля и поляризации величина и пространственное распределение этих напряжений будут однозначно связаны с этими параметрами. Механические напряжения порождают акустическую волну, амплитуда и форма которой может быть зарегистрирована на поверхности образца с помощью пьезоэлектрического детектора, т.е. преобразована в электрический сигнал. В соответствии со схемой рис. 2 регистрируемый ток детектора и измеряемое напряжение при мгновенном возникновении электрического поля в образце соотносятся следующим образом:

$$I(t) \sim S(h, t) = \frac{T(h - v_a t)}{M}, \quad (15)$$

где $S(h, t)$ — деформация на поверхности образца, $T(x)$ — распределение механических напряжений, M — модуль упругости.

Коэффициент пропорциональности между I и S зависит от характеристик детектора и может быть определен с помощью калибровки. Форма электрического импульса имеет вид:

$$\begin{aligned} E &= 0, & t < 0, \\ E &= E_0, & t \geq 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Для расчета механических напряжений используется общее определение механических сил. Предположим, что часть образца $0 \leq x \leq x_0$ подвергается виртуальному смещению δu . Тогда $T(x_0) = -(\delta W)/\delta u$, где δW — виртуальное изменение электрической энергии при смещении.

Поскольку

$$W = \int_0^h dx \int_0^{E_0} D dE_0, \quad (17)$$

то

$$T(x_0) = - \int_0^{E_0} dE_0 \int_0^h \frac{\delta D}{\delta u} dx. \quad (18)$$

В общем случае δD и T зависят от времени; в тех случаях, когда их изменение несущественно в течение времени $\sim h/v_a$ (время регистрации

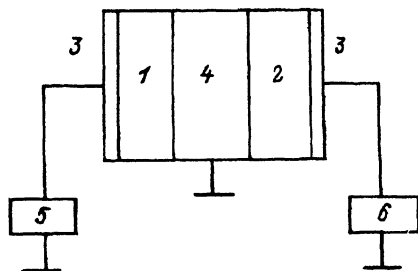


Рис. 2. Схема метода "импульсной электрострикции".

1 — образец, 2 — пьезодетектор акустического отклика, 3 — электроды, 4 — звукопровод, 5 — генератор высоковольтного импульса, 6 — измеритель импульса тока детектора.

акустического отклика), этой зависимостью можно пренебречь, т.е. считать их изменение после подачи электрического импульса мгновенным.

В этом случае для определения δD можно использовать (14)

$$\delta D(x) = \left\{ \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial S}(\omega_0) - \varepsilon(\omega_0) \right] \varepsilon_0 E(x_0) + \left[\frac{\partial P_f}{\partial S}(x_0) - P_f(x_0) \right] \right\} \delta u, \quad (19)$$

где $\varepsilon(\omega_0)$ и P_f имеют тот же смысл.

Таким образом, в отсутствие существенной дисперсии $\varepsilon(\omega)$ в области $\omega_0 = (2\pi v_a)/h$ (что является условием корректности методики)

$$T(x_0) = \left[\varepsilon(\omega_0) - \frac{\partial \varepsilon}{\partial S}(\omega_0) \right] \varepsilon_0 E(x_0) E_0 + \left[P_f(x_0) - \frac{\partial P_f}{\partial S}(x_0) E_0 \right] + \frac{1}{2} \left[\varepsilon(\omega_0) - \frac{\partial \varepsilon}{\partial S}(\omega_0) \right] \varepsilon_0 E_0^2. \quad (20)$$

3. Связь параметров преобразований и структуры материала

а) Зависимость ε от деформации. Точный количественный расчет (14) и (20) практически возможен только в случае неполярных диэлектриков, т.е. материалов с $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega)$ во всем диапазоне частоты. Для этих материалов связь диэлектрической постоянной с поляризуемостью молекул β определяется соотношением Клаузиуса-Моссотти [11]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\beta N}{3\varepsilon_0}, \quad (21)$$

где N — концентрация молекул.

При деформации плотность изменяется и $N(S) = N(1 - S)$; дифференцируя (21) по S , получим

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} = -\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3}. \quad (22)$$

В результате (14) и (20) приобретают вид

$$I(t) = \left[\varepsilon + \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3} \right] \varepsilon_0 v_a E(v_a t) S_m \frac{A}{h} \quad (23)$$

и

$$T(x) = \left[\varepsilon + \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3} \right] \varepsilon_0 \left[E(x) E_0 + \frac{E_0^2}{2} \right] \quad (24)$$

в соответствии с результатами [6,10].

Для полярных материалов ситуация осложняется тем, что деформация является одномерной, т.е. анизотропной. Это приводит к тому, что при деформации меняется не только плотность диполей, но и поляризуемость полярных структурных групп из-за изменения их взаимодействия с ближайшим окружением.

Величина $\partial\epsilon/\partial S$ при одномерной адиабатической деформации различных диэлектриков

Материал	ϵ	$\frac{\partial\epsilon}{\partial S}$	Примечание
Полиэтилен	2.2	-1.7	Неполярный полимер
Политетрафторэтилен	2.0	-1.8	—
Полиэтилентерефталат	3.2	-0.3	Полярный полимер
Поливинилхлорид	3.2	+1.2	—
SiO ₂	3.9	-4.0	Стекло
Al ₂ O ₃	10.0	16.0	Кристалл ионно-ковалентный
KBr	4.9	32.0	Кристалл ионный
NaCl	5.6	64.0	—
LiF	9.3	106.0	—

В этом случае следует использовать соотношение Кирквуда-Фрелиха [11]

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{N\mu^2 g}{g\epsilon_0 kT}, \quad (25)$$

где μ — дипольный момент молекулы (структурной группы); k — постоянная Больцмана; g — фактор корреляции, введенный для учета ближнего взаимодействия.

При одноосной деформации меняется не только концентрация N , но и g , причем изменение последней непосредственно связано с составом и структурой материала и вряд ли может быть в общем случае рассчитано.

Неполярные диэлектрики и полярные диэлектрики с постоянными диполями — это в основном органические материалы (полимеры, жидкости). Неорганические материалы обычно имеют ионную или ионно-ковалентную структуру. Для этих материалов изменение диэлектрической постоянной при деформировании связано с одновременным изменением плотности и дипольного момента структурных единиц. В принципе расчет для этих материалов возможен при известных микроскопических характеристиках. На практике более целесообразно непосредственное измерение этой величины. В таблице приведены результаты таких измерений для ряда твердых диэлектриков. Измерения проводились методом “импульсной электрострикции”, при этом исходные образцы не содержали поля или поляризации.

б) Возможность оценки и контроля $\frac{\partial P_f}{\partial S}$. Как было сказано выше, P_f — часть релаксационной поляризации, имеющая время релаксации значительно большее, чем длительность процесса измерения. Поэтому изменение P_f при деформировании определяется изменением плотности полярных структурных единиц, а также изменением дипольного момента за счет деформирования самой структурной единицы.

Рассмотрим два предельно идеализированных случая. Первый, когда полярные группы имеют постоянный дипольный момент и изотропно взаимодействуют с ближайшим окружением. Проекцию дипольного момента на направление поля в недеформированном образце обозначим p_0 . Тогда поляризация $P_f = p_0 N$, $\partial N/\partial S = -N$ и $\partial P_f/\partial S = -P_f$.

Во втором случае предположим, что диполь жестко связан с решеткой. Тогда $\partial p_0 / \partial S = p_0$, $\frac{\partial P_f}{\partial S} = (\partial p_0 / \partial S) \cdot N + (\partial N / \partial S) p_0 = 0$.

Эти два случая являются предельными, во всех остальных

$$-P_f \leq \frac{\partial P_f}{\partial S} \leq 0.$$

В тех случаях, когда существует возможность независимой оценки релаксационной поляризации (например, по величине тока релаксации), экспериментальное определение $\partial P_f / \partial S$ может дать информацию о структуре ближнего порядка в материале.

Заключение

Полученные соотношения позволяют корректно интерпретировать результаты электроакустических измерений объемных электрических параметров в материалах любого типа. Следует подчеркнуть, что учет диэлектрических свойств исследуемых материалов необходим не только для количественных оценок, но и для обеспечения правильности качественных выводов из результатов измерений (например, о знаке объемного заряда).

Тот факт, что оба рассмотренных метода эквивалентны, имеет существенное практическое значение, так как позволяет выбирать более простые технические решения в каждом конкретном случае, переходя от одной модификации к другой.

Возможность экспериментального определения характеристик $\partial \epsilon / \partial S$ и $\partial P_f / \partial S$ может быть полезной при анализе и контроле структуры материалов.

Список литературы

- [1] Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1982, 111 с.
- [2] Takada T. IEEE Trans. Elect. Insul. 1986. Vol. EI-21. N 6. P.873-879.
- [3] Розно А.Г., Громов В.В., Лутин А.С. // Высокомол. соед. 1988. Т. 30(а). № 11. С. 2327-2331.
- [4] Laurenceau P., Dreyfus G., Lewiner J. // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 38. N 1. P. 46-49.
- [5] Розно А.Г., Громов В.В. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. Вып. 11. С. 648-651.
- [6] Розно А.Г., Громов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 446-454.
- [7] Розно А.Г., Громов В.В. Способ неразрушающего контроля объемного электрического заряда в диэлектрических материалах. А.С. № 976507. 1982.
- [8] Takada T., Maeno T., Kushibe H. // IEEE Trans. Elect. Insul. 1987. Vol. EI-22. N 4. P. 497-501.
- [9] Розно А.Г., Громов В.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 777-780.
- [10] Sessler G.M., Gerhard-Multhaupt // Radiat. Phys. Chem. 1984. Vol. 23. N 3. P. 363-370.
- [11] Браун В. Диэлектрики. М.: ИЛ, 1961. 326 с.

Институт физической химии
Москва

Поступило в Редакцию
16 марта 1992 г.