

# PRINCÍPY MODULÁRNEJ A IMPEDANČNEJ SPEKTROSKOPIE PRI VYŠETROVANÍ ŠTRUKTÚRNYCH ZMIEN A DEFEKTOV NEUSPORIADANÝCH ŠTRUKTÚR

## THE PRINCIPLES OF MODULUS AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY AND THE APPLICATION IN INVESTIGATION OF DEFECTS AND STRUCTURAL CHANGES IN NON-ORDERED STRUCTURES

Marián KUBLIHA, Roman ČIČKA

*Autori: Doc. Ing. Marián Kubliha, PhD., Ing. Roman Čička, PhD.*

*Pracovisko: Katedra nekovových materiálov, Materiálovotechnologická fakulta STU*

*Adresa: Paulínska 16, 917 24 Trnava*

*Tel.: 00421 33 5516983*

*E-mail: [kubliha@mtf.stuba.sk](mailto:kubliha@mtf.stuba.sk), [roman.cicka@stuba.sk](mailto:roman.cicka@stuba.sk)*

### Abstract

*Príspevok popisuje teoretické princípy použitia dielektrických metód pri sledovaní materiálov, s dôrazom na impedančnú a modulárnu spektroskopiu. Ukázaný je vplyv teploty a frekvencie na merané údaje a vyhodnotenie meraní s poukázaním na ich možné aplikácie.*

*The paper deals with theoretical principles and applications of dielectric measurements in investigating of materials. The emphasize is placed on impedance and modulus spectroscopy. The influence of temperature and frequency on measured data, as well as evaluation of measurements, are shown.*

### Key words

*komplexná permitivita, modulárna spektroskopia, impedančná spektroskopia*

*complex permittivity, modulus spectroscopy, impedance spectroscopy*

### Úvod

Pri sledovaní procesov prebiehajúcich v materiáloch možno využiť aj merania fyzikálnych veličín, ktorých hodnoty úzko súvisia so štruktúrou materiálu. Medzi perspektívne a často nedoceňované metódy patria aj metódy merania elektrických a dielektrických vlastností, ktoré svojou relatívnou jednoduchosťou, rýchlosťou a presnosťou sú mnohokrát porovnateľné s klasickými metódami používanými v materiálovom výskume. Citlivosť týchto metód až

prekvapujúco vysoká a charakteristická pre ne je univerzálnosť umožňujúca ich použitie v širokom spektre materiálov od jednoduchých až po veľmi zložité systémy [1-3,6-10]. Najlepšie výsledky však dosahujú u látok, ktoré môžeme zaradiť medzi izolanty, popri prípade polovodiče. Obsahom tohto príspevku je teoretický popis, zdôvodnenie možností a výhod použitia modulárnej a impedančnej spektroskopie.

### Komplexná permitivita

Procesy spojené so zmenami štruktúry materiálov sledované pomocou elektrických metód sú založené na sledovaní transportu voľných aj viazaných nosičov elektrického náboja. Striedavá elektrická vodivosť je schopná okrem voľných nosičov elektrického náboja čiastočne zachytiť aj pohyb viazaných nosičov elektrického náboja. Pre zachytenie celého spektra viazaných nosičov elektrického náboja je potrebné použiť aj dielektrické metódy. Názov „dielektrické“ bližšie charakterizuje tú skutočnosť, že dielektrikum je materiál s významným zastúpením elektrických dipólov, s málo významným zastúpením voľných nosičov elektrického náboja. Pri týchto meraniach nepriamo sledujeme a analyzujeme najmä pohyb dipólov. Pre sledovanie a analýzu vnútorného usporiadania dielektrických materiálov treba zvoliť metódu merania takých veličín, ktoré zachytávajú najmä pohyb dipólov v objeme vzorky, pričom sa eliminujú deje na povrchu vzorky a v prielektrodovej oblasti. Tieto podmienky spĺňajú napríklad metódy merania komplexnej permitivity.

Komplexná permitivita je daná vzťahom:

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

kde  $\varepsilon'$  je reálna zložka identická s relatívnou permitivitou materiálu,  $\varepsilon''$  je imaginárna zložka charakterizujúca elektrické straty a  $i$  je imaginárna jednotka. Tieto straty možno rozdeliť na straty spôsobené v dôsledku polarizačných pochodov, teda najmä pohybom viazaných nosičov elektrického náboja a straty vodivostné spôsobené pohybom voľných nosičov náboja, takže pre  $\varepsilon''$  možno tiež písať:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\text{pol}}'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \varepsilon_{\text{pol}}'' + \varepsilon_{\text{vod}}'' \quad , \quad (2)$$

kde  $\sigma$  je merná elektrická vodivosť,  $\omega = 2\pi f$  je kruhová frekvencia striedavého elektrického prúdu, pričom  $f$  je frekvencia striedavého elektrického prúdu.

Zo vzťahu (2) je možné určiť straty spôsobené polarizačnými javmi. Príspevok  $\varepsilon_{\text{vod}}''$  je nepriamo úmerný frekvencii a jeho význam stúpa pri malých frekvenciách. Pri vysokých frekvenciách možno považovať

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\text{pol}}''.$$

Podobne má aj stratový činiteľ vyjadrujúci mieru absorpcie výkonu v dielektriku, dve zložky

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon_{\text{pol}}''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0\varepsilon'} \quad . \quad (3)$$

Aj keď metóda merania komplexnej permitivity je pomerne jednoduchá, získané výsledky potrebujú mnohokrát hlbšiu analýzu dejov zachytených na frekvenčnom spektre. Pre použitie v materiálovom výskume sú preto oveľa vhodnejšie metódy merania komplexného elektrického modulu a impedancie, známe aj pod názvom modulárna a impedančná spektroskopia.

### Impedancia , impedančná spektroskopia

Impedancia je komplexná veličina definovaná vzťahom:

$$Z = \frac{u}{i}, \quad (4)$$

kde  $u$  predstavuje časovo premenlivý budiaci signál napätia a  $i$  je odozva elektrického prúdu na meranej vzorke.

Zvyčajne sa na elektródy vzorky privedie monochromatický signál s napätím:

$$u = u_0 \sin(\omega t), \quad (5)$$

kde  $u_0$  je amplitúda napätia a  $t$  je čas, pričom vzorkou tečie prúd:

$$i = i_0 \sin(\omega t + \Theta), \quad (6)$$

kde  $i_0$  je amplitúda prúdu a  $\Theta$  fázový rozdiel medzi prúdom a budiacim napätím. Táto rovnica platí pre prípad lineárnej odozvy, ktoré možno dosiahnuť pri dostatočne malej zvolenej hodnote  $u_0$ .

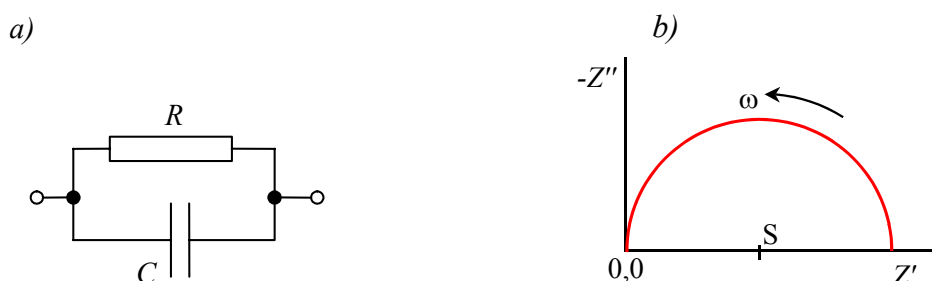
Aj impedancia je komplexná veličina, zapísaná ako:

$$Z = Z' + iZ'' . \quad (7)$$

Pri analýze nameraných údajov v impedančnej spektroskopii sa často používa paralelný RC obvod, tzv. Voigtov člen, ukázaný na obr. 1a. Pre jeho impedanciu platí:

$$Z = \frac{R(1 - i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (8)$$

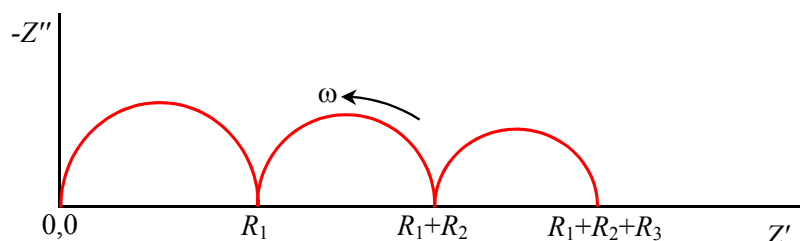
kde  $\tau$  je relaxačný čas. Grafom impedancie Voigtovho člena v komplexnej rovine je polkružnica prechádzajúca počiatkom, jej stred pritom leží na reálnej osi (obr. 1b)



**Obr. 1.** Voigtov člen (a) a zobrazenie jeho impedancie v komplexnej rovine (b)

V prípade, že v polykryštalických materiáloch relaxačné časy dejov súvisiacich s prenosom náboja vo vnútri zfn, na hraniciach zfn a na rozhraní s elektródami sú výrazne navzájom

odlišné, v impedančnom spektre sa prejavajú samostatnými polkružnicami (obr.2), aj keď sa nemusia všetky vyskytovať pri jednej teplote. Priesečníky polkružníc s reálnou osou majú význam odporu zrn ( $R_1$ ), odporu vzorky ( $R_1+R_2$ ) a celkového odporu vzorky s elektródami ( $R_1+R_2+R_3$ ) [1,7].



**Obr. 2.** Zobrazenie impedancie polykryštalickej vzorky v komplexnej rovine pre výrazne odlišné relaxačné časy procesov prebiehajúcich v samotných zrnách, rozhraniach zrn a rozhraniach s elektródami

### Komplexný elektrický modul, modulárna spektroskopia

Komplexný elektrický modul ( $M^*$ ) zaviedol Macedo a kol. [4] ako prevrátenú hodnotu komplexnej permitivity  $\varepsilon^*$ :

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \quad (9)$$

Za predpokladu frekvenčne nezávislej relatívnej permitivity  $\varepsilon'$  a vodivosti  $\sigma$ , potom platí vzťah

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}. \quad (10)$$

Dosadením vzťahu (10) do vzťahu (9) a zavedením substitúcií za  $\tau$  a  $M_s$  je:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'}{\sigma}, \quad (11)$$

$$M_s = \frac{1}{\varepsilon'} \quad (12)$$

pre  $M^*$  platí:

$$M^* = M_s \frac{(\omega\tau)^2 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (13)$$

kde  $\tau$  je relaxačný čas. V tomto jednoduchom prípade je identický obyčajnému Maxwellovému relaxačnému času pre jednoduchý paralelný RC obvod (Voigtov člen). Zo vzťahu (13) vyplýva

$$M' = M_s \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (14)$$

$$M'' = M_s \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (15)$$

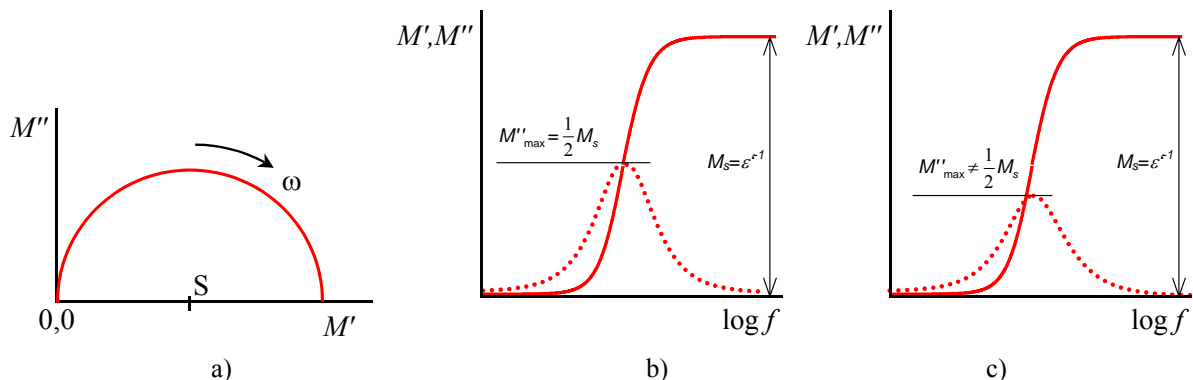
Pre nízkofrekvenčné a vysokofrekvenčné limity  $M'$  a  $M''$  platí

$$\lim_{\omega\tau \ll 1} M' = 0, \quad (16)$$

$$\lim_{\omega\tau \gg 1} M' = M_s, \quad (17)$$

$$\lim_{\omega\tau \ll 1} M'' = \lim_{\omega\tau \gg 1} M'' = 0. \quad (18)$$

Pri vynesení  $M'$  ( $M''$ ) v komplexnej rovine (obr. 3a) sa zobrazí priebeh ako polkružnica so stredom S na osi  $M'$ . Vo frekvenčnej závislosti  $M''$  ( $f$ ) je priebeh zhodný s Debyeovským rozdelením s jedným relaxačným časom. Distribučnú funkciu predstavuje frekvenčná závislosť reálnej časti komplexného elektrického modulu  $M'$  ( $f$ ) (obr. 3b) [5] a platí  $M''_{\max} = \frac{1}{2} M'_{\max}$ . Priebehy na obr.3a,b platia pre ideálny prípad dielektrika - Voigtovho člena s jedným relaxačným časom. Každá odchýlka od ideálnych priebehov ukazuje na zmeny, ktoré sú v štruktúre meranej vzorky. Výsledky ukazujú aj prípadný prechod z jedného relaxačného času na spektrum relaxačných časov, ktorých prítomnosť spôsobí, že závislosť  $M'$  ( $M''$ ) ako polkružnica sa zdeformuje a jej stred sa posunie pod os  $M'$ . Súčasne sa zníži a rozšíri priebeh  $M''$  ( $f$ ) a začne platiť  $M''_{\max} < \frac{1}{2} M'_{\max}$  (obr. 3c). Posun stredy polkružnice je spôsobený najčastejšie prítomnosťou porúch ( bodové poruchy ), medzi ktoré patria napr. neobsadené (nenасыtené) väzby jednotlivých iónov, izolované atómy alebo ióny v medzimriežkovom priestore, nečistoty, vakencie, diery ap.



**Obr. 3.** Grafy pre ideálny Voigtov člen; komplexný elektrický modul zobrazený v komplexnej rovine (a), frekvenčná závislosť imaginárnej časti komplexného elektrického modulu  $M''$  (—) a frekvenčná závislosť reálnej časti komplexného elektrického modulu  $M'$  (···) (b) a frekvenčné závislosti  $M'$  (—) a  $M''$  (···) pre vzorku málo líšiacu sa od ideálneho Voigtovho člena (c)

Pri uplatnení impedančnej, resp. modulárnej spektroskopie je potrebné si uvedomiť rozdiely v ich citlivosti. Na základe vzťahu (15) možno použiť pre  $M''$  vzťah

$$M'' = \frac{C_0}{C} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (19)$$

kde  $C$  je kapacita kondenzátora s dielektrikom a  $C_0$  je kapacita vákuového kondenzátora tých istých rozmerov. Z toho vyplýva, že  $M''$  je úmerné  $1/C$ , teda modulárna spektroskopia potláča

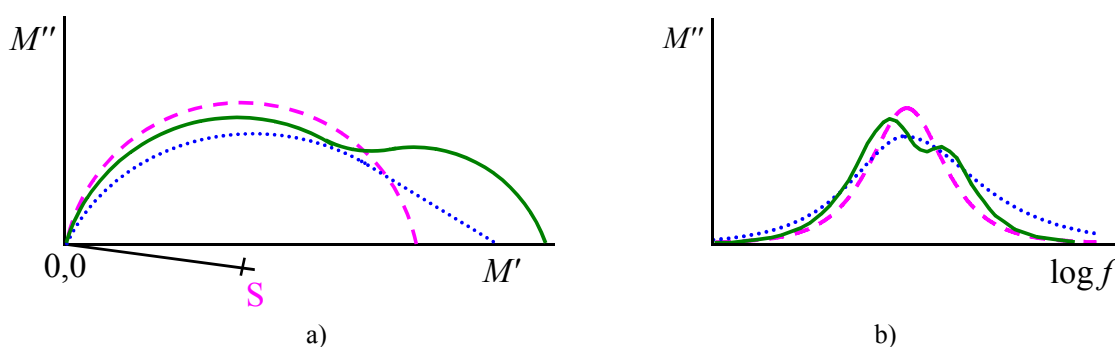
vysokokapacitné efekty na elektródach a povrchoch a dôraz kládie na nízkokapacitné objemové efekty.

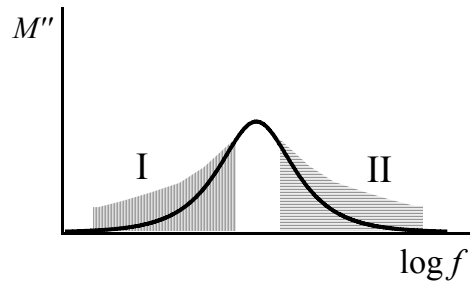
### Impedančná a modulárna spektroskopia reálnych systémov

V skutočnosti sa len málokedy stáva (len v ideálnom prípade), že tvarom spektra niektorej veličiny charakterizujúcej elektrickú odozvu materiálu v komplexnej rovine je polkružnica so stredom na reálnej osi, (obr.2, 3a). Vo všeobecnosti takýmto grafom býva kruhový oblúk so stredom pod reálnou osou, prípadne sústava niekoľkých oblúkov, ktoré sa môžu čiastočne prekrývať. V mnohých prípadoch tvar polkružnice je vo vysokofrekvenčnej oblasti zdeformovaný, nameria sa predĺžená krivka "chvost", ktorá sa vysvetľuje prítomnosťou reorientačných procesov v zhlukoch ( lokalizované relaxácie). Tento chvost ukazuje na prítomnosť väčších objemových porúch v meranom dielektriku ( clustre tvorené vypadnutými vzácnyimi zeminami, mikrokryštály ap.).

V prípade, že koncentrácia objemových porúch je vysoká, priebeh  $M''$  ( $M'$ ) je tvorený sčítaním dvoch, resp viac polkružníc. Jednotlivé polkružnice predstavujú nové fázy nachádzajúce sa v meranej vzorke. (obr. 4a). Prejaví sa to aj v  $M''(f)$  tým, že priebehy sa znižujú a rozširujú, v nízko aj vysokofrekvenčnej oblasti. Zmenšenie hodnoty  $M''_{max}$  ukazuje na prítomnosť spektra relaxačných časov. Dokonca aj v týchto prípadoch sa môžu namerať priebehy tvorené spojením dvoch, resp viac rozdelení patriacich jednotlivým fázam meranej vzorky (obr. 4b). Pokiaľ sa v materiáli objavujú defektné oblasti, ich vplyv na komplexný elektrický modul je úzko spojený s koncentráciou a veľkosťou defektných oblastí. Oblasti s menšími relaxačnými časmi (zvyčajne bodové poruchy a menšie oblasti) sa zvyčajne prejavujú najmä v hodnotách  $M''(f)$  nameraných pri vyšších frekvenciách (obr. 4c - II), s väčšími relaxačnými časmi (veľké oblasti) pri nižších frekvenciách (obr. 4c - I). Je to spôsobené tým, že oblasť s rovnakými vlastnosťami má veľkosť relaxačného času nepriamo úmernú veľkosti oblasti.

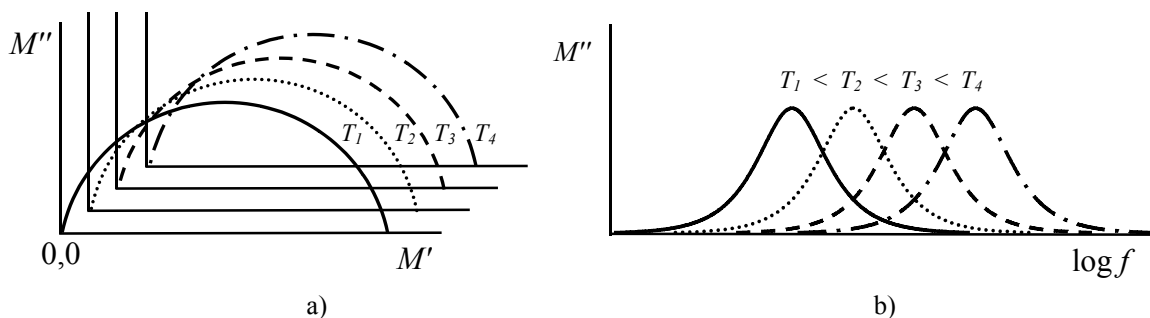
Fázová separácia, existencia „zhlukov“ respektívne existencia iných nehomogenít nachádzajúcich sa v meranej vzorke prejaví na elektrických a dielektrických vlastnostiach. Rôzna technológia prípravy skiel, rôzna tepelná história, môže byť zdrojom rôznych výsledkov získaných na pripravených materiáloch toho istého zloženia. Tento výsledok nastáva hlavne u multikomponentných skiel, v ktorých nielenže existujú nehomogenity ale v mnohých prípadoch objemy vzoriek sú fázovo separované. Merania  $M''$  umožňujú práve zistenie prítomnosti nehomogenít ako aj fázovej separácie vo vzorkách.





**Obr. 4.** Najčastejšie prípady tvarov závislostí, ktoré možno namerať u reálnych materiálov; závislosti  $M''-M'$  (a), závislosti  $M''(f)$ , oblasti priebehu ovplyvnené zvyčajne II menšími oblasťami a bodovými poruchami, I väčšími oblasťami. (b, c)

Pri teplotných meraniach vzoriek, pri ktorých ešte nedochádza k zmene ich vnútorného usporiadania namerané priebehy sa nemenia, dochádza len k posuvu maxim vo frekvenčných závislostiach (obr. 5). Týmto spôsobom sa môže veľmi rýchlo zistiť maximálna teplota na ktorú môžeme vzorku nahriať, bez toho aby ešte nastali trvalé zmeny. Pri zvyšovaní teploty môže dojsť k dočasnému uvoľneniu niektorých slabých väzieb. Až pri dosiahnutí kritickej teploty nahriatia vzorky dochádza už k trvalej vnútornej zmene (trvalej deformácii). To sa prejaví aj na nevratných nameraných priebehoch, ktoré sa zistia po ochladení vzorky a jej novom meraní.



**Obr. 5.** Príklad závislostí nameraných pri rôznych teplotách pre teplotne stabilný reálny materiál približujúci sa vlastnosťami ideálnemu; závislosti  $M''-M'$  (a), frekvenčné závislosti  $M''$  (b)

Podobne ako pri modulárnej spektroskopii aj pri impedančnej spektroskopii sa môžu pozorovať podobné vplyvy na namerané priebehy. Experimentálne hodnoty sa aproximujú hodnotami príslušného náhradného obvodu. Hodnoty parametrov náhradného obvodu ( $R$ ,  $C$ , parametre distributívnych prvkov) potom môžu do určitej miery kvantifikovať elektrické vlastnosti vzorky a procesy, ku ktorým sa vzťahujú. Výsledky analýzy pomocou impedančnej spektroskopie sa môžu použiť na posúdenie, či materiál má vhodné elektrické vlastnosti pre danú aplikáciu, na hodnotenie tvaru, rozloženia a elektrických vlastností prítomných fáz, na určenie časových a teplotných závislostí dejov prebiehajúcich v materiáli (korózia, precipitácia, fázové transformácie) a na skúmanie vlastností rozhraní. Výber medzi impedančnou a modulárnou spektroskopiou je častokrát daný druhom skúmaného materiálu. V prípade keramických a iných polykryštalických materiálov sa často používa impedančná analýza, pre sklá je vhodnejšie použiť modulárnu analýzu. V prípade zložitých systémov môžu byť informácie získané týmito metódami navzájom doplnkové. V týchto prípadoch je užitočné interpretovať výsledky v impedančnej ako aj v modulárnej reprezentácii.

## Meranie impedancie a komplexného elektrického modulu

Elektrické merania sa vykonávajú na vzorkách zvyčajne jednoduchej geometrie (valček, hranolček), po nanosení elektród na dve jej protiľahlé steny. Zvyčajne pri analýze je ťažisko kladené na frekvenčné závislosti, takže pri meraní je potrebné použiť merací prístroj pracujúci v širšej frekvenčnej oblasti ( $10^{-4}$  až  $10^8$  Hz). Medzi najjednoduchšie prístroje možno využiť LCR metre, pri náročnejších meraniach spektrálne analyzátory [11,12]. Pri meraní komplexného elektrického modulu sa zvyčajne vychádza z meracieho paralelného módu  $C - \text{tg } \delta$ , kde  $C$  je kapacita úzko spojená s  $\varepsilon'$  reálnou časťou komplexnej permitivity podľa vzťahu

$$\varepsilon' = \frac{C \cdot h}{S \cdot \varepsilon_0}, \quad (20)$$

v ktorom  $\varepsilon_0$  je permitivita vákua,  $S$  plocha elektródy,  $h$  hrúbka vzorky. Pomocou stratového činiteľa možno stanoviť  $\varepsilon''$  imaginárnu časť komplexnej permitivity

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \text{tg } \delta. \quad (21)$$

Ak vzťahy (20) a (21) dosadíme do vzťahu (9) získame vzťah pre určenie hodnoty komplexného elektrického modulu

$$M^* = \frac{S \cdot \varepsilon_0 \cdot (1 + i \text{tg } \delta)}{C \cdot h \cdot (1 + \text{tg}^2 \delta)}. \quad (22)$$

Pri meraní impedancie sa zvyčajne vychádza z meracieho sériového módu  $R - C$ , kde  $C$  je kapacita a  $R$  je odpor

$$Z = R + i \frac{1}{\omega \cdot C}. \quad (23)$$

### Záver

Meranie vhodných elektrických vlastností dielektrických materiálov môže významne prispieť k poznaniu stavu ich vnútornej štruktúry. Pri aplikácii uvedených metód je dôležitým faktom, že tieto metódy sú nepriame, čo môže viesť k nutnosti obmedziť svoje pozorovanie len na vplyv jedného parametra, ktorý charakterizuje vnútorné usporiadanie a prípravu daného materiálu. Mnohokrát potrebujú poznatky získané meraním elektrických a dielektrických vlastností overenie aj ďalšími metódami. Výhody metód merania elektrických a dielektrických veličín však spočívajú najmä v rýchlosti získania výsledkov, reprodukovateľnosti nameraných výsledkov a jednoduchosti, pričom v súčasnosti sa do popredia dostáva aj ich finančná nenáročnosť.

Aj keď dominantnou časťou uplatnenia týchto metód je pri pozorovaní a analýze vnútorného usporiadania rôznych druhov materiálov uskutočňovanom na pôde vedecko-výskumných pracovísk, môžu byť s úspechom využité pri sledovaní, regulácii a optimalizácii technologického procesu vo výrobnnej sfére.



## Literatúra:

- [1] JONSCHER, A.K. *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
- [2] OWEN, A.E. *Progress in ceramic science*, vol. 3 (Burke J.). Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press, 1963, s. 77-196.
- [3] VERA, V.D. *Dielectric relaxation*. London and New York: Academic press, 1967.
- [4] Macedo, P.B. - Moynihan, C.T. - Bose, R., *Phys. and chem. of Glasses* 13, 1972 , p. 171.
- [5] HODGE, I.M., INGRAM, M.D., WESTY, A.R. J. In *Electroanal. Chem.* 1976, 74, p. 125.
- [6] MACDONALD, J.R. *Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*. Wiley interscience publication, 1986.
- [7] MACDONALD, J.R. *Journal of electroanalytical chemistry*, 1987, 223, p. 25.
- [8] BOŠÁK O., KALUŽNÝ J., VALÁŠEK, R., KOŠTIAL, P. *Proceeding of national scientific conference In Akadematická Dubnica 2003*. Bratislava: STU, 2003, p. 39.
- [9] KALUŽNÝ, J., LEŽAL, D., MARIANI, E., PEDLÍKOVÁ, J., LABAŠ V. In *Proceeding of international scientific conference CO-MAT-TECH 2004*. Bratislava: Vydavateľstvo, STU, 2004, p. 553.
- [10] SORENTÍNYOVÁ, Z., KOŽÍK, T. In *Proceeding of international scientific conference CO-MAT-TECH 2004*. Bratislava: STU, 2004, p. 1265.
- [11] Dostupné na internete: <http://www.solartronanalytical.com>
- [12] Dostupné na internete: <http://www.novocontrol.de>