

TEORETICKÉ PRINCÍPY A TECHNICKÉ RIEŠENIE METÓDY TEPELNE STIMULOVANÝCH DEPOLARIZAČNÝCH PRÚDOV

THEORETICAL PRINCIPLES AND TECHNICAL REALIZATION OF THERMALLY STIMULATED DEPOLARIZATION CURRENTS MEASUREMENT

Jana JURDÍKOVÁ, Vladimír LABAŠ, Stanislav MINÁRIK, Ondrej BOŠÁK

Autori: Ing. Jana Jurdíková, Doc. RNDr. Vladimír Labaš, PhD., Doc. Ing. Stanislav Minárik, PhD., Mgr. Ondrej Bošák

Pracovisko: Katedra nekovových materiálov, Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: Paulínska 16, 917 24 Trnava

Tel.: 00421 33 5516983

*E-mail: jurdikova@stuba.sk, labas@mtf.stuba.sk, minarik@mtf.stuba.sk,
bosak@mtf.stuba.sk*

Abstract

Príspevok popisuje teoretické východiská a možnosti uplatnenia metódy merania teplotne stimulovaných depolarizačných prúdov (TSDC), zameranej na sledovanie polarizačných javov v dielektrikách. Podrobne rozoberá technické riešenie aparatury a postupy použité pri príprave aparatury na Katedre nekovových materiálov MtF STU, určenej najmä pre sledovanie vlastností polymérov.

The paper describes the theoretical principles and applications of thermally stimulated depolarization currents (TSDC) measurement, with respect to investigating the polarization processes in dielectrics. There is a comprehensive review of technical realization and procedures used to prepare TSDC apparatus in Department of Non-metallic Materials, FMST SUT, to investigate the properties of polymers.

Key words

metóda TSDC, aparatúra, postup merania TSDC

TSDC method, apparatus, TSDC measurement procedure

Úvod

Pri príprave nových druhov materiálov, ktorých zlepšené vlastnosti sú zaručené vysokoreprodukateľnou technológiou, poprípade kompozitných materiálov majúcich vlastnosti bežnými materiálmi nedosiahnuteľné (elektricky vodivé polymérne materiály,

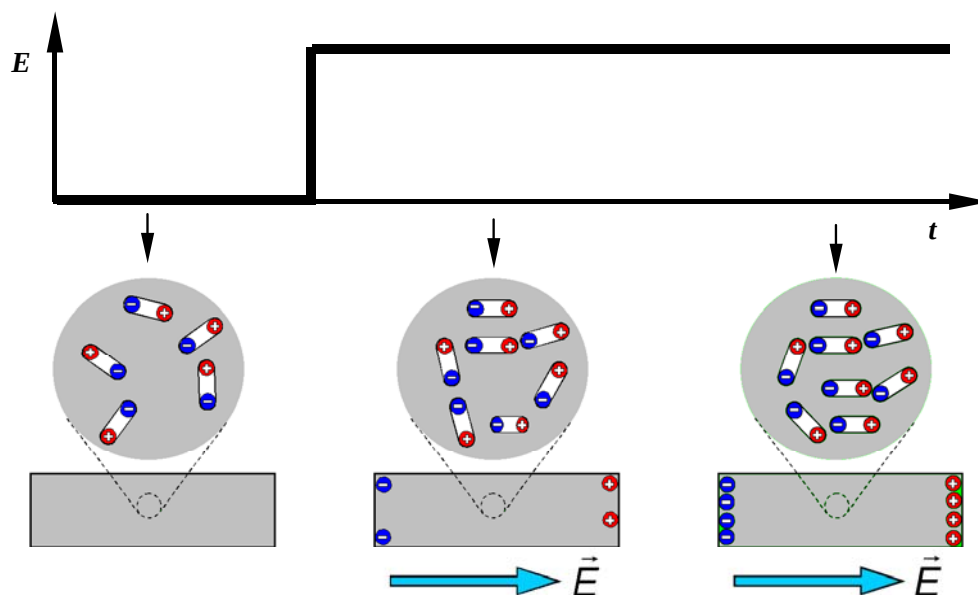
polymérne materiály s dobrými magnetickými vlastnosťami a pod.) sa do popredia dostávajú nové metódy schopné sledovať a analyzovať lokálne zmeny vnútorného usporiadania dosahujúce rozmery niekoľkých nanometrov. Medzi takéto metódy možno zaradiť aj metódy merania elektrických a dielektrických vlastností, ktoré sú rýchle, nevyžadujú zložitú prípravu vzoriek, namerané hodnoty sú reprodukovateľné, presné, je možné zaradiť ich aj medzi jednotlivými technologickými operáciami [1, 2].

Metóda TSDC okrem iného slúži na meranie teplotných závislostí dielektrických vlastností v kryštáloch [3], β' a α relaxácií v polyméroch [4], ďalej možno touto metódou skúmať polarizačné a depolarizačné správanie sa jednoduchých kryštálov [5], zistiť možné vzťahy medzi paramagnetickými oblasťami a dipólovými defektmi, ktoré sa vyskytujú v prírodných kryštáloch [6], zistiť vplyv γ žiarenia vo vzduchu na zachytávanie náboja vo vysokoorientovanom polyetyléne (LDPE) [7], analyzovať prítomnosť štruktúrnych fáz rôznych skiel atď.

V laboratóriu Katedry nekovových materiálov pre meranie nízkych elektrických vodivostí zaradeného do siete „High Tech“ laboratórií STU je možné merať elektrické a dielektrické vlastnosti progresívnych materiálov. Metóda merania TSDC sa rozširuje na experimentálnu oblasť používaných metodík v laboratóriu.

Teoretické princípy metódy TSDC a možnosti jej uplatnenia

Pri sledovaní vnútorného usporiadania látok – dielektrík sa využíva jav polarizácie, ktorý je spätý s dejmi, prebiehajúcimi už na úrovni rozmerov jedného atómu. Elektrická polarizácia látky - dielektrika nastáva, keď je dielektrikum umiestnené do elektrického poľa (obr. 1). V dôsledku pôsobenia poľa dochádza k posuvu kladného a záporného náboja, prípadne k vzniku nových dipólov a ich postupnej orientácii do smeru pôsobiaceho poľa. Makroskopicky sa látka prejavuje vznikom orientovaného elektrického náboja na povrchu vzorky. Po dlhodobom pôsobení elektrického poľa dochádza k ustáleniu veľkosti náboja na povrchu vzorky, ktorý charakterizujeme ako rovnovážny stav.



Obr. 1. Makroskopický a mikroskopický pohľad na polarizáciu dielektrika pri pôsobení elektrického poľa intenzity konštantnej veľkosti

Rýchlosť vzniku rovnovážneho stavu pri polarizácii, charakterizovaná relaxačným časom, je výrazne ovplyvnená druhom polarizácie v dielektriku [8]: elektrónová polarizácia (relaxačný čas 10^{-15} s); atómová polarizácia (relaxačný čas je od 10^{-14} do 10^{-12} s); orientačná alebo dipolárna polarizácia (relaxačný čas môže byť kratší ako 10^{-12} s); translačná polarizácia alebo polarizácia priestorového náboja (viac ako 10^{-3} s); medzipovrchová polarizácia (viac ako 10^{-3} s) [9].

Vznik, resp. zánik polarizácie pri zmene teploty dielektrika v čase možno pozorovať sledovaním veľkosti prúdovej hustoty:

$$J_D = \frac{-\partial P(t)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

kde P je polarizácia, T je teplota a t je čas, pričom časovú zmenu polarizácie pri depolarizácii môžeme vyjadriť vzťahom:

$$P(t) = P_e e^{-\int_0^t \frac{W}{kT} dt}, \quad (2)$$

kde P_e je rovnovážna polarizácia vyjadrená Langevinovým vzťahom (3), τ_0 je relaxačný čas pri nekonečne veľkej teplote, W je aktivačná energia orientácie (resp. dezorientácie) dipólov, a k je Boltzmannova konštanta. Rovnovážna polarizácia je vyjadrená vzťahom:

$$P_e = \frac{sN_d P_\mu^2 \kappa E_p}{kT_p}, \quad (3)$$

kde s je geometrický faktor závisiaci na možnosti orientácie dipólov (napr. pre rotačné dipóly $s=1/3$), N_d je koncentrácia dipólov, P_μ je ich elektrický moment, k je Boltzmannova konštanta, κE_p je lokálne elektrické pole, pôsobiace orientačne na dipóly a T_p je teplota polarizácie.

S využitím vzťahov (3) a (2) možno prúdovú hustotu vyjadriť vzťahom:

$$J_D = \frac{P_e}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}} e^{-\frac{1}{\tau_0 q} \int_{T_0}^T \frac{W}{kT} dT}, \quad (4)$$

kde $q = \frac{dT}{dt}$ predstavuje rýchlosť ohrevu.

Tento výraz je podobný výrazom popisujúcich termoluminiscenciu alebo procesy tepelne stimulovanej vodivosti. Amplitúda je funkciou aplikovaného poľa. Prvý exponenciálny člen v predošlom vzťahu (4) je dominantný pri nižších teplotách a je zodpovedný za počiatočný vzrast prúdu v závislosti od teploty (vzrastá pohyblivosť rotujúcich dipólov). Druhý exponenciálny člen je dominantný pri vyšších teplotách. Postupne spomaľuje rast prúdu a potom spôsobuje prudký pokles (špeciálne sa to týka situácií s vysokou aktivačnou energiou).

Z rovnice (4) je zrejmé, že parametre, ktoré majú vplyv na tvar zmeranej krivky sú rýchlosť ohrevu q , relaxačný čas τ_0 a aktivačná energia W . Ich vplyv na polohu maxima pre depolarizačný prúd možno posúdiť zo vzťahu:

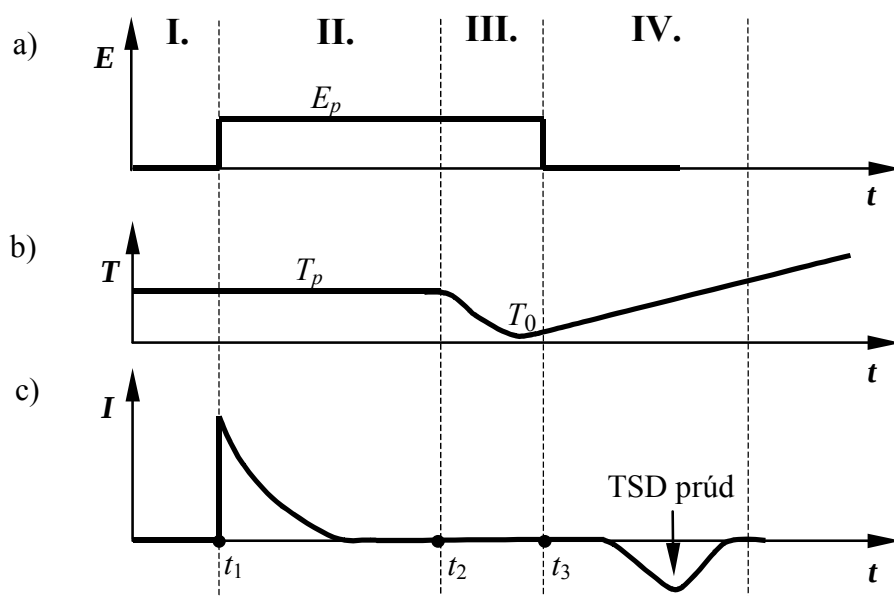
$$T_m = \sqrt{\frac{W}{k} q \tau_0} e^{\frac{W}{kT_m}}, \quad (5)$$

kde T_m je teplota určujúca polohu maxima v závislosti depolarizačného prúdu od teploty.

Z výrazu (5) je vidno, že malé zmeny v hodnote q a τ_0 nemajú významnú váhu voči vplyvu faktora $\frac{W}{kT_m}$. Na druhej strane, poloha TSDC píku sa bude meniť pri zmene W , q a τ_0 . Ak hodnota rýchlosti ohrevu q bude konštantná, potom poloha píku závisí len od materiálových vlastností. Zo vzťahov (5) a (4) je tiež evidentné, že so zvyšujúcou sa rýchlosťou ohrevu sa pík zväčšuje a jeho poloha sa posúva k vyšším teplotám [9].

Metóda TSDC využíva tú skutočnosť, že pri dostatočne nízkych teplotách relaxačná doba τ , ktorá je závislá na teplote dosahuje hodnôt $10^3 \div 10^4$ s. Preto aj po odstránení elektrického poľa sa polarizácia v dielektriku mení len nepatrne. Zvyšovaním teploty možno relaxačnú dobu skrátiť.

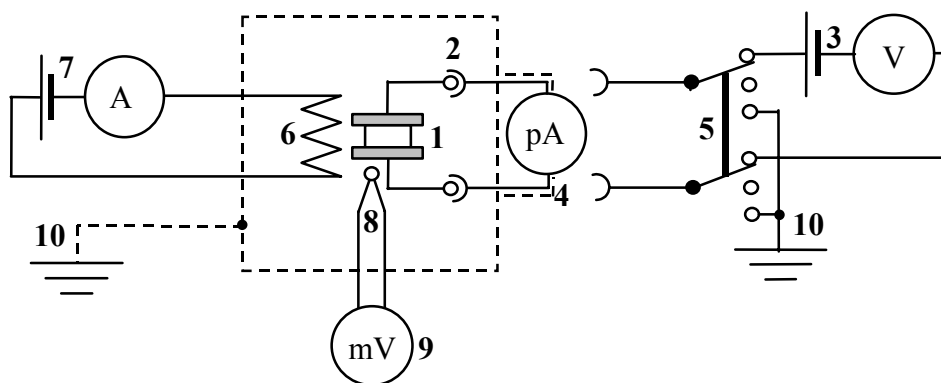
Grafické znázornenie jednotlivých etáp v procese meranie je na obr. 2. V prvej etape (I.) má dielektrikum teplotu T_p , dipóly sú orientované náhodne. Pri teplote T_p , v čase t_1 začína druhá etapa (II.), kedy pripojíme elektrické pole s intenzitou E_p na dobu $t_p = t_2 - t_1$ rádovo väčšiu ako je relaxačný čas pri tejto teplote $\tau(T_p)$. Splnením tejto podmienky dipólová polarizácia dosiahne hodnoty takmer úplnej polarizácie P_0 , dipóly sú orientované v smere poľa. V čase t_2 začína tretia etapa (III.), kedy dielektrikum rýchlo schladíme na teplotu T_0 , pri ktorej relaxačná doba τ dosahuje hodnôt rádovo hodín a viac. Odstránením elektrického poľa sa pomery v dielektriku prakticky nezmenia, pretože “zamrznuté dipóly” nemôžu meniť svoju orientáciu (časový interval 3). V čase t_3 začína štvrtá etapa (IV.), kedy začneme dielektrikum ohrievať rýchlosťou $q = \frac{dT}{dt}$. Tým dosiahneme, že relaxačná doba dosiahne hodnôt rádovo sekúnd, dipóly začnú strácať orientáciu vnútenú elektrickým poľom a pripojený pikoampérmetr indikuje vybíjací prúd.



Obr. 2. Časové závislosti: a) E veľkosti intenzity elektrického poľa, b) T veľkosti termodynamickkej teploty, c) I veľkosti elektrického prúdu so zobrazením štyroch etáp (I. až IV.) pri meraní metódou TSDC

Technické riešenie aparatury

Technické riešenie vychádza z elektrickej schémy zapojenia (obr. 3), ktorá k vzorke (1) alternatívne pomocou konektora (2) pripája stabilizovaný zdroj vysokého jednosmerného napätia (3) a pikoampérmetr (4) pre meranie teplotne stimulovaných depolarizačných prúdov (ďalej TSD prúdov). Treba si uvedomiť, že veľkosť TSD prúdov je závislá od vnútorného usporiadania skúmanej vzorky dielektrika a pre technické aplikácie je bežne požadovaná citlivosť na úrovni 10^{-14} A. Pri použití tak citlivého prístroja sa do popredia dostáva odstránenie povrchového náboja tesne po odpojení vysokonapäťového jednosmerného zdroja a pred pripojením pikoampérmetra. Tento problém je riešený skratovaním a pripojením na uzemnenie pomocou prepínača (5). Ako vyplýva z obr. 2 je nutné pri meraní regulovať aj veľkosť teploty, kde jej pokles je uskutočňovaný pomocou chladiaceho média a ohrev je zaistený prechodom jednosmerného elektrického prúdu cez výkonový odpor (6). Regulácia pri ohreve a najmä plynulá zmena ohrievacieho jednosmerného elektrického prúdu sa uskutočňuje programovateľným zdrojom (7). Teplota potrebná pre záznam TSD prúdov a na reguláciu je meraná pomocou elektricky izolovaného veľmi citlivého termočlánku (8) a presného milivoltmetra (9). Vzhľadom na veľmi nízku úroveň TSD prúdov sa vyžaduje použitie tienenia a uzemnenia (10). Prívody k pikoampérmetru sú riešené triaxálnymi vodičmi.



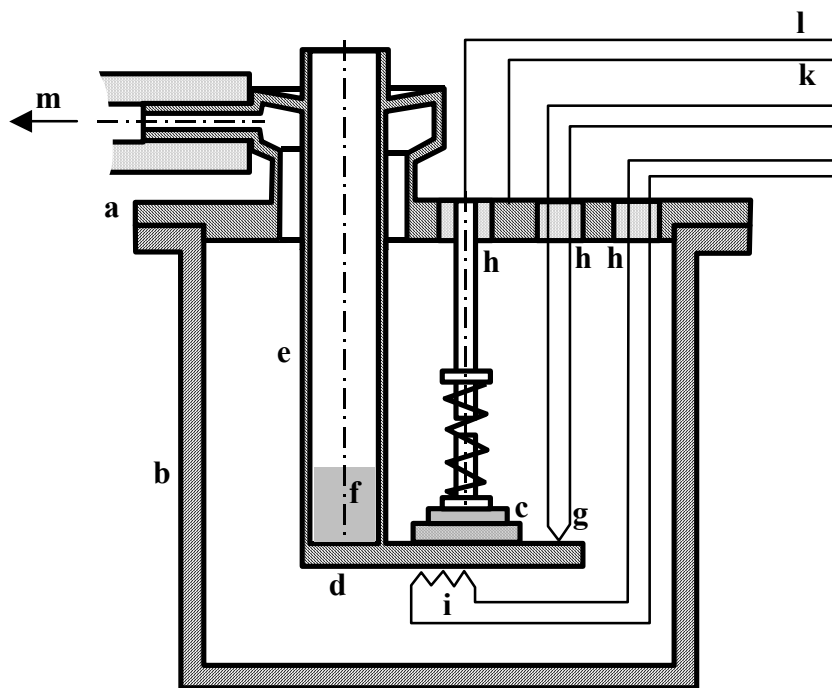
Obr. 3. Elektrická schéma zapojenia pri meraní TSD prúdu. 1 vzorka, 2 konektor, 3 stabilizovaný zdroj vysokého jednosmerného napätia s integrovaným meraním napätia, 4 pikoampérmetr, 5 prepínač, 6 výkonový odpor, 7 Programovateľný zdroj jednosmerného prúdu s integrovaným meraním veľkosti prúdu, 8 termočlánok, 9 milivoltmeter, 10 uzemnenie

Použitý stabilizovaný zdroj vysokého jednosmerného napätia Tesla NBZ 411 (3) dokáže podľa požiadaviek meniť napätie v rozsahu 400 až 2000 V. To je výhodné pri použití rôznych rozmerov a typov vzoriek. Prúd je meraný elektrometrom Keithley 6514 (4), ktorého citlivosť sa pohybuje okolo 10^{-16} A. Ako milivoltmeter (9) pracuje digitálny multimeter Metex M4660 pripojený na termočlánok (8) typu T (meď- konštantan) s časovou odozvou pod 30 ms. Pre ohrev je využitý výkonový odpor (6) $24\ \Omega$, ktorým prechádza prúd od programovateľného zdroja (7) s integrovaným meraním prúdu Grundig PN 300 v rozsahu 0 až 750 mA. Milivoltmeter (9) Metex M4660, programovateľný zdroj (7) Grundig PN 300 a pikoampérmetr (4) Keithley 6514 sú pripojené k počítaču, ktorý prostredníctvom rozhraní RS 232 a GPIB riadi celý proces merania TSD prúdov.

Konštrukčné riešenie meracej bunky

Návrh meracej bunky pre TSDC meranie vychádza z požiadavky schladenia vzorky pri pôsobení vonkajšieho elektrického poľa až na teplotu tekutého dusíka. Pri chladení je dôležité zamedziť vyzrážaniu akejkoľvek ďalšej látky na povrchu vzorky (napr. vody). Jediným vhodným riešením pri týchto teplotách je použitie vákua. Technické riešenie meracej bunky (obr. 4) pozostáva z pevnej kovovej rovinatej základne (a), na ktorú možno pripevniť kovový zvon (b) s tesnením. Chladenie vzorky (c) bez narušenia vákua je uskutočňované prostredníctvom hrubej medenej doštičky (d) pripevnenej na tenkostennej trubke (e) prechádzajúcej rovinou základne. V prípade potreby vzorku chladíme naliatím chladiaceho média – tekutého dusíka (f) do tenkostennej trubky. Teplota medenej doštičky je snímaná pomocou termočlánku typu T (g) (elektricky izolovaného), pričom jeho vodiče sú privedené cez teflonové prechodky (h). Teflonové prechodky (h) boli použité aj v prípade vodičov pre vyhrievací výkonový odpor (i), umiestnený pod doštičkou. Pri meraní TSD prúdu je jeden pól (k) pripojený na kovovú rovinnú základňu druhý pól (l) je pripojený cez teflonovú prechodku a pomocou pružiny (j) pritláčaný na vzorku. Celá meracia bunka je umiestnená v kovovom tieniacom kryte z nehrdzavejúcej ocele, pripojenom na vonkajšiu zem. Meracia bunka je pripojená na rotačnú vývevu (m) s možnosťou priebežnej kontroly dosiahnutého vákua.

Poznámka k meraniu: Pred uskutočňovaním merania je nutné najskôr zapnúť vákuovanie meracej bunky. Pri spustení nabíjania treba prepínač (5) nastaviť pre pripojenie vysokonapäťového zdroja (3). Po schladení treba prepínač (5) nastaviť na pripojenú zem na odvedenie povrchového náboja meracej bunky. Až po odvedení náboja možno pripojiť na konektor (2) pikoampérmetr (4).

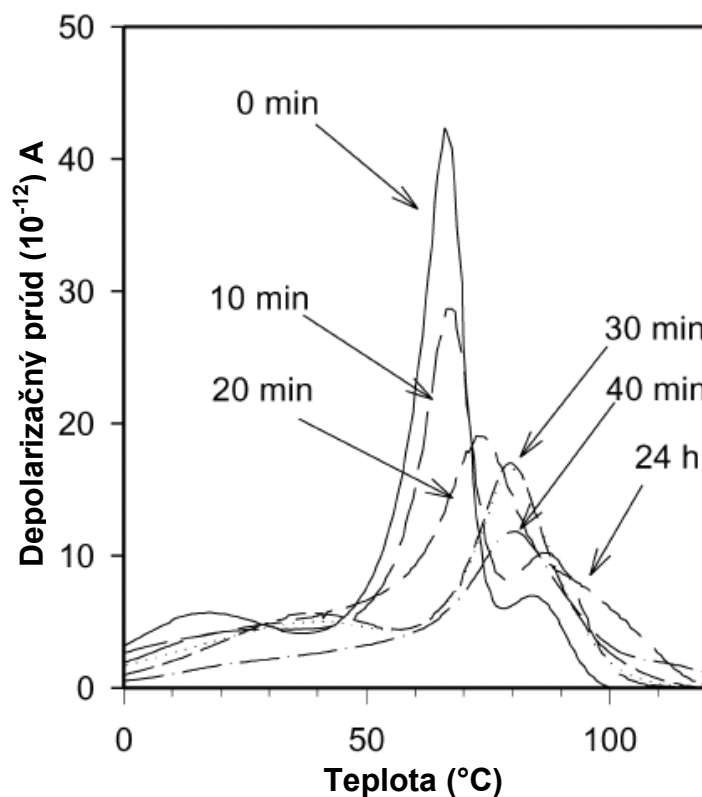


Obr. 4. Meracia bunka pre meranie TDSC : **a** rovinná základňa, **b** kovový zvon, **c** vzorka, **d** medená doštička, **e** tenkostenná trubka, **f** chladiaceho médium – tekutý dusík, **g** termočlánok typu T (med' – konštantan), **h** teflonová priechodka, **i** výkonový ohrievací odpor, **j** pritlačná pružina, **k**, **l** privody pre meranie TSD prúdu, **m** privod na rotačnú vývevu

Príklady aplikácií metódy TSDC

Napriek experimentálnej jednoduchosti tejto metódy, interpretácia výsledných spektier nie je ľahká kvôli dvom dôvodom. Prvým dôvodom je, že polarizácia môže byť spôsobená viacerými mikroskopickými procesmi (indukovaná dipolárna polarizácia; nasmerovanie permanentných dipólov; migrácia iónov alebo iónových vakancií a následné zachytávanie; hromadenie elektrónov alebo dier a ich zachytávanie; náboj emitovaný z elektród). Druhý dôvod je, že relaxačné procesy nie sú jednoduché, a tiež nemusia byť všeobecne popísané pomocou jednotného relaxačného času (pri väčšine polymérov musí byť relaxačný čas popísaný vo vzťahu k polarizačným mechanizmom, alebo aktivačným energiám) [4].

Na obr. 5 môžeme vidieť ilustračný príklad spektra TSDC merania pre neorientovaný polyetyléntereftalát (PET).



Obr. 5. Krivky TSDC meraní pre polyetyléntereftalát (PET) (časy sú vyznačené na obrázku). Experimentálne podmienky: polarizačná teplota je približne pri teplote sklovitého prechodu daného materiálu T_g a depolarizačná teplota je -150°C , elektrické pole je 10^6 Vm^{-1} , rýchlosť ohrievania je 10°Cmin^{-1} [10]

Záver

Analýza tepelne stimulovaných depolarizačných prúdov predstavuje nástroj na kvalitatívne ale i kvantitatívne hodnotenie dielektrickej relaxácie nosičov náboja v štruktúre materiálu. Štúdium relaxačných procesov vyžaduje veľmi presnú a citlivú meraciu aparatúru s vysokou

rozlišovacou schopnosťou, ktorá umožní zaznamenať a charakterizovať jednotlivé typy relaxačných mechanizmov v štruktúre.

Skúsenosti s budovaním uvedenej aparatury prezentované v príspevku naznačujú, že na výsledok experimentálneho merania TSDC majú nežiadúci vplyv najmä polarizačné efekty vznikajúce na teflonových priechodkách meranej bunky (obr. 4). Po vyriešení niektorých problémov a odstránení konštrukčných nedostatkov bude možné výsledky merania získané pomocou aparatury považovať za akceptovateľné.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] KALUŽNÝ, J., KOZÍK, T., KUBLIHA, M., LEŽAL D. Analýza štruktúrnych zmien v sklách a keramikách metódami merania komplexných elektrických modulov. In TERMAL '97, XIV. medzinárodná konferencia o termickej analýze. Belušké Slatiny/Bratislava: 1997, s. 38 - 44.
- [2] ČÍČKA, R., TRNOVCOVÁ, V., STAROSTIN, M. Impedance spectroscopy of alumina – zirconia eutectic composites. In *Proceeding of Solid State Ionics, Materials and devices*. Fuzhou (China): 2000, p. 619.
- [3] ANDRIYEVSKY, B. a kol. TSDC and Dielectric Properties of Nd-Doped Kgd(Wo₄)₂ Crystals. In *Materials Science And Engineering*, 2003, p. 1-5.
- [4] MUDARRA, M. a kol. Study of poly(methyl methacrylate) relaxations by thermally stimulated depolarization currents and the thermal step method. In *Polymer*, 1999, Num. 40, , p. 6977-6983.
- [5] ZHAO, X. a kol. Electric Field Effect On Polarization And Depolarization Behavior Of The <001>-Oriented Relaxor-Based 0,7pb(Mg_{1/3}nb_{2/3})O₃-0,3pbtio₃ Single Crystal. In *Physica B*, 2003, Num. 339, p. 68-73.
- [6] CORTEZAO, S.U. a kol. Depolarisation Currents (TSDC) And Paramagnetic Resonance (Epr) Of Iron In Amethyst. In *Journal of Physics And Chemistry of Solids*, 2003, Num. 64, p. 1151-1155.
- [7] KOSTOSKI, D. a kol. Charge Trapping And Dielectric Relaxations Of Gamma Irradiated Radiolytically Oxidized Highly Oriented LDPE. In *Radiation Physics And Chemistry*, 2004, 69, p. 245-248.
- [8] HOLBA, V. *Fyzikálno-chemické vlastnosti atómov a molekúl*. Bratislava: SPN, 1979, ISBN 67-185-80.
- [9] VANDERSCHUEREN J., GASIOT J. Thermally Stimulated Relaxation. In *Topics in Applied Physics*, 1979, Volume 37.
- [10] SAITER, J. M., CABOT, C., GRENET, J. *Fragility index of drawn or annealed poly(ethylene terephthalate) films studied by thermally stimulated depolarisation currents*.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s podporou grantových agentúr SR: projekt VEGA 1/1080/04 a projekt APVT 20-011304.