

Politechnika Wroclawska
Wydział Elektryczny
Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii

Rozkład ładunków swobodnych i wolnorelaksacyjnej
polaryzacji w materiałach aktywnych

Rozprawa doktorska

mgr inż. Tomasz Krause

Promotor: dr hab. inż. Edmund Motyl

Wrocław 2006

*Panu dr. hab. inż. Edmundowi Motylowi
dziękuję za opiekę naukową, gorące dyskusje i
wskazówki udzielone podczas realizacji tej pracy.*

1. Wstęp	4
1.1. Cel i teza pracy	6
1.2. Zawartość rozprawy doktorskiej- przegląd	7
2. Zagadnienie ładunku przestrzennego	10
3. Termiczne metody badania ładunku przestrzennego	13
3.1. Metoda modulowanego natężenia wiązki światła lasera (LIMM)	13
3.2. Metoda impulsu cieplnego (TPM)	15
3.3. Metoda skoku cieplnego (TSM)	19
4. Akustyczne metody badania ładunku przestrzennego	21
4.1. Metoda propagacji fali ciśnienia (PWP)	21
4.1.1. Metoda laserowego impulsu ciśnienia (LIPP)	23
4.1.2. Metoda piezoelektrycznie indukowanej fali ciśnienia (PIPP)	24
4.2. Metody elektroakustyczne (EA)	28
4.2.1. Metoda elektrycznie stymulowanej fali akustycznej w wersji impulsowej (PEA)	28
5. Metoda elektrycznie stymulowanej fali akustycznej w wersji skokowej (SEA)	33
5.1. Idea metody SEA	33
5.2. Naprężenia perturbacyjne w dielektryku	34
5.3. Generacja fal akustycznych	40
5.4. Propagacja fal akustycznych	42
5.5. Pomiar sygnałów	43
5.6. Metoda SEA z procedurą odwracania próbek	44
6. Metoda prądów termicznie stymulowanych (PTS)	51
6.1. Idea metody TSD	52
6.2. Krzywe rozładowania termostymulowanego TSD	55
6.3. Metody wyznaczania energii aktywacji	57
6.3.1. Metoda trzech temperatur T_1 , T_2 i T_m	57
6.3.2. Metoda Garlicka – Gibsona	59
6.3.3. Metoda Bucciego, Fischiego i Guidiego (BFG)	60
7. Metoda E-j	62
7.1. Model analizowanej próbki	62
7.2. Układ pomiarowy	64
7.2.1. Układ pomiaru rezystancji	65

7.2.2. Układ pomiaru prądu TSD	68
7.2.3. Układ pomiaru metodą SEA	69
8. Wyniki badań	74
8.1. Zanik ładunków na przykładzie próbki poliwęglanowej (PC) polaryzowanego w 298 K.....	74
8.2. Zanik ładunków w próbkach poliwęglanu (PC) elektryzowanych w podwyższonych temperaturach	80
8.3. Zanik ładunków w polietylenie tereftalanowym (PET)	83
8.4. Zanik ładunków w poliimidzie (PI)	86
8.5. Powtarzalność wyników	87
9. Podsumowanie	90
10. Literatura	93

1. Wstęp

Wraz z rozwojem nowoczesnych materiałów dielektrycznych obserwuje się od wielu lat wzrost zainteresowania badaniami ładunku przestrzennego w tych materiałach, wykorzystania lub eliminacji wpływu tego ładunku. Badania te powadzone są o wielu lat w izolacji wysokonapięciowej, a ostatnio zainteresowania naukowców zwrócone są coraz częściej w kierunku aktywnych materiałów dielektrycznych ze względów poznawczych jak i technologicznych. Wiążą się one z wykorzystaniem materiałów elektretowych w inżynierii elektronicznej czy elektrycznej. W materiałach aktywnych ogromną rolę odgrywa ładunek przestrzenny, polaryzacja: wolnorelaksacyjna i spontaniczna, są to przede wszystkim materiały piezoelektryczne, piroelektryczne jak również elektroaktywne [1]. Wzrost zainteresowania, postęp w budowie zaawansowanych materiałów dielektrycznych i badania ładunku przestrzennego są efektem rozwoju tzw. „elektrostatyki stosowanej”. Pojęcie to łączy aspekty i problemy związane zarówno z wykorzystaniem stałych czy zmiennych pól elektrycznych jak również z zagrożeniem wynikającym z gromadzenia ładunku elektrycznego i jego niekontrolowanego rozładowania w przyrządach, procesach i układach izolacyjnych [10]. Dlatego też tak ważnym problemem stała się ocena wpływu ładunku przestrzennego w materiałach izolacyjnych oraz elektretowych.

Nowoczesna izolacja wysokonapięciowa, która coraz częściej modyfikowana jest nanowypełnierzami, odgrywa dużą rolę w takich procesach jak wytrzymałość elektryczna. Przykładowo, w przypadku akumulacji homoładunku w dielektryku następuje obniżenie natężenia pola elektrycznego w pobliżu elektrody i jego wzmocnienie w objętości co korzystnie wpływa na wartość wytrzymałości elektrycznej. W przypadku heteroładunku natężenie pola będzie duże przy elektrodzie, jest ono większe od średniej wartości pola w izolacji i to już jest bardzo niekorzystne [102].

Elektrety wykorzystywane są zarówno jako przetworniki piezoelektryczne, piroelektryczne, jako filtry, czujniki i aktuatory [98]. Zastosowanie tych materiałów znaleźć można w sektorze biomedycznym, z powodzeniem wykorzystywane są w sektorze budowlanym, transportowym i w szeroko rozumianym przemyśle elektronicznym. Stymulatory serca, optyczne sensory w diagnostyce endoskopowej, czujniki monitorowania ciśnienie krwi, mikrohydrofony, skanery laserowe, optyczne mikrofony

elektretowe czy włączniki dotykowe i sensory gazu [12], to tylko kilka przykładów, bez których współczesne życie człowieka byłoby trudne.

Wykorzystanie materiałów elektroaktywnych wzbudza coraz większe zainteresowanie od strony naukowej jak i aplikacyjnej np. w medycynie jako przetworniki elektromechaniczne („sztuczne mięśnie”). Podstawowym problemem pojawiającym się przy próbach wykorzystania tych materiałów są wysokie wartości pól elektrycznych, niezbędne do uzyskania użytecznych odkształceń i naprężeń mechanicznych. Wprowadzenie do materiału dodatkowego ładunku przestrzennego modyfikuje rozkład pola elektrycznego w jego wnętrzu, a zatem również charakter oddziaływań elektromechanicznych [3]. Stwarza to w efekcie szansę na ograniczenie wartości zewnętrznego napięcia pobudzającego takie zaawansowane materiały elektretowe. Ładunki te powstają w wyniku elektryzacji próbki np. w trakcie napromieniowania wiązka elektronów [20, 11] lub np. w polu elektrycznym wyładowania koronowego [58, 41]. W wielu przypadkach ładunek zostaje spułapkowany, a jego czas życia jest bardzo długi, co w przypadku materiałów wykorzystywanych w urządzeniach piezo- i piroelektrycznych jest bardzo istotne i pożądane. Obecność ładunku w materiałach izolacyjnych modyfikuje ich charakter [4], czasem pole elektryczne wytworzone przez ładunek sprzyja, jak w przypadku materiałów aktywnych, ale czasem pole elektryczne wywołane przez ładunek jest na tyle wysokie, że prowadzi do przebicia izolacji [7].

Z punktu widzenia roli istniejącego ładunku inżynierowie i naukowcy wyznaczyli dwa główne kierunki badań. Jedna z dróg prowadzi do eliminacji niepożądanego ładunku, bada w jaki sposób ustrzec się przed przebiciem w izolacji, druga z dróg zajmuje się określeniem zdolności gromadzenia ładunku elektrycznego w celu doskonalenia i rozwoju izolacji wysokonapięciowej. Istnieją oczywiście ośrodki badawcze które łączą te dwie drogi, przenikają. Pozwalają na to możliwości technologiczne tak bogato wyposażonych laboratoriów. Ale najistotniejszym problemem jest, trudny z punktu widzenia metrologicznego, pomiar ładunku przestrzennego.

Szeroko zakrojone badania nad zdolnością zaniku i gromadzenia się ładunku wynika z niedostatecznej poznanej wiedzy na temat znaczenia ładunku przestrzennego w takich zjawiska jak transport ładunku, polaryzacja, wytrzymałość elektryczna czy zjawiska starzeniowe izolacji [36]. Wiele metod badawczych pomiaru ładunku przestrzennego powstało do określenia tych zjawisk w ubiegłym stuleciu. I choć w dalszym ciągu są rozwijane to wciąż naukowcy napotykają trudności i problemy związane choćby nawet z punktu widzenia metrologicznego. W związku z pojawiającymi

się problemami, ale przede wszystkim ze względu na rolę ładunku przestrzennego w izolacji, grupy i prężne ośrodki badawcze doprowadziły do utworzenia międzynarodowej grupy CIGRE (SPACE CHARGE MEASUREMENT) zajmującej się ogólnie problemami związanymi z pomiarem ładunku przestrzennego. Inna z grup IEEE/DEIS TC złożona z dwóch podgrup zajmuje się zjawiskiem pułapkowania i odpułapkowania ładunków, zrozumieniem mechanizmów odpowiedzialnych za gromadzenie i zanik ładunku, starzenie i przebiecia elektryczne wywołane nadmiarowym ładunkiem. Grupa ta również ma za zadanie pogłębianie wiedzy i związku między pomiarem ładunku przestrzennego a pomiarami wysokonapięciowymi [5]. Dzięki współpracy grup powstają wspólne projekty i prace, w jednej z nich [57] pokazano i omówiono eksperymentalne metody pomiaru ładunku przestrzennego. W konkluzji tej pracy zaznaczono, że szeroki zakres metod badawczych są i staną się szerzej używane w celu dalszego rozwoju i poprawy właściwości materiałów elektrotechnicznych używanych w stałym i zmiennym polu elektrycznym.

Z krótkiego wstępu widać, że temat jest bardzo szeroki. A ponieważ przypuszcza się, że ładunek przestrzenny jest sumą ładunku rzeczywistego i polaryzacyjnego zauważa się małą lukę, która może być wypełniona przez autora tej pracy.

1.1. Cel i teza pracy

Celem tej pracy jest opracowanie metody badawczej, pozwalającej na rozróżnienie ładunków swobodnych i wolnorelaksacyjnej polaryzacji w dielektrykach. Zaproponowano zastosowanie w tym celu stosunkowo nową metodę pomiaru rozkładu natężenia pola elektrycznego za pomocą metody elektroakustycznej oraz metodę termicznie stymulowanej depolaryzacji. Chodzi tu o zastosowanie równoczesnych pomiarów rozkładu natężenia pola elektrycznego, prądu TSD jak również pomiaru konduktywności, która to jest niezbędna do realizacji tak postawionego celu.

Metoda TSD (*Termicznie Stymulowana Depolaryzacja*) polega na pomiarze i analizie gęstości prądu dielektryku, rozładowywanego w warunkach liniowego narostu temperatury w czasie. TSD stwarza możliwości rozdziału ładunków na hetero- i homoładunki jak również dostarcza informacji o mechanizmach polaryzacji w badanym dielektryku. Jest szeroko stosowanym narzędziem do badania właściwości elektretowych w dielektrykach.

Elektroakustyczna metoda w wersji skokowej (SEA) służy do pomiaru rozkładu natężenia pola elektrycznego. Metoda ta oparta jest na generacji fali ciśnienia w aktywnej próbce dielektrycznej pod wpływem impulsowego pola elektrycznego o długości nanosekundowej działającego na ładunki rozłożone w próbce dielektryku. Fala ta przechodzi przez akustyczną linię opóźniającą i piezoelektryczny czujnik pomiarowy. Sygnał elektryczny generowany w czujniku mierzony jest za pomocą oscyloskopu cyfrowego. Analiza tego sygnału umożliwia uzyskanie informacji o rozkładzie natężenia pola elektrycznego w próbce, a w rezultacie daje informację o rozkładzie przestrzennym całkowitego ładunku. Istotne znaczenie ma kształt wymuszającej fali oraz charakterystyka częstotliwościowa czujnika odbiorczego oraz akustyczne parametry toru pomiarowego.

Teza pracy

Równoczesne pomiary sygnałów elektroakustycznych za pomocą metody SEA i prądu resorpcji podczas termicznie stymulowanego rozładowania próbki aktywnej mogą być wykorzystane do określenia polaryzacji wolnorelaksacyjnej i ładunku swobodnego w dielektryku aktywnym.

Zebrane informacje mogą prowadzić do wyjaśnienia mechanizmów gromadzenia i zaniku ładunku elektrycznego w elektretach.

1.2. Treść rozprawy doktorskiej- przegląd

Praca poświęcona jest aktualnym problemom badania rozkładu ładunku przestrzennego w dielektrykach stałych, a przede wszystkim rozdziału ładunku przestrzennego na ładunek swobodny i wolnorelaksacyjną polaryzację. W tym celu zastosowano kombinowaną metodę E-j do oceny stanu izolacji dielektrycznej w postaci folii polimerowych.

Tekst rozprawy podzielono na 10 rozdziałów, z których pierwszy stanowi wprowadzenie w tematykę, przedostatni jest podsumowaniem, a ostatni, zamykający, stanowi przegląd literatury tej rozprawy.

Rozdział pierwszy zawiera wprowadzenie w tematykę badań ładunku przestrzennego w materiałach dielektrycznych. Przedstawiona została problematyka badań związana z rolą ładunku przestrzennego w dielektrykach. Pokazano kierunki dalszych badań i wyzwania związane z próbą wyjaśnienia wpływu ładunku przestrzennego na takie zjawiska jak: pułapkowanie i odpułapkowanie ładunków, zrozumienia mechanizmów gromadzenia i zaniku ładunku, a także starzenie i przebiecia elektryczne wywołane nadmiarowym ładunkiem przestrzennym. W rozdziale pierwszym przedstawiono cel prezentowanej pracy i postawiono tezę tej rozprawy.

Rozdział drugi pokazuje podstawowe równania materiałowe pola elektrostatycznego w dielektrykach o przestrzennym rozkładzie ładunków z uwzględnieniem wolnorelaksacyjnej polaryzacji, która wynika z trwałej zamrożonej polaryzacji. Pokazano podział metod badawczych ładunku przestrzennego polegających na analizie zaburzeń cieplnych lub mechanicznych w badanym dielektryku. Zaprezentowano analizę prądu zwarcia w przypadku pobudzenia termicznego i fali ciśnienia.

Rozdział trzeci i czwarty to ogólna charakterystyka obecnie najbardziej popularnych termicznych i akustycznych metod badania rozkładu ładunku przestrzennego w dielektrykach. Scharakteryzowano metody, pokazano równania i schematy elektryczne metod. Wskazano wady i zalety tych metod oraz aplikacyjne możliwości.

W rozdziale piątym szczegółowo została przedstawiona wersja skokowa metody elektroakustycznej. Uwypuklono ideę tej metody, naprężenia perturbacyjne wynikające z podania równocześnie napięć na próbkę oraz generację i propagację fal akustycznych w dielektryku. Pokazano jak należy wykonać poprawny pomiar oraz zaprezentowano i omówiono wyniki badań dla niepolarnego politertrafluoroetyleny PTFE.

Rozdział szósty poświęcony został metodzie prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji (TSD). Zaprezentowano ideę metody TSD, krzywe rozładowania TSD, jak również przybliżono procedury wyznaczania energii aktywacji. Dla zilustrowania tej metody wykonano pomiary i przedstawiono przykładowe krzywe TSD oraz określono energię aktywacji metodą trzech temperatur.

Rozdział siódmy przedstawia dokładny opis metody E-j. Pokazano matematyczny opis analizowanej dwuwarstwowej próbki, a także komorę pomiarową tj. szczegółowo prezentowane są podukłady pomiaru: prądu TSD, rezystancji i rozkładu pola elektrycznego za pomocą metody elektroakustycznej w wersji skokowej.

Rozdział ósmy prezentuje wyniki badań dla dielektryków: poliwęglanu PC, polietylenu tereftalanowego PET i poliimidu PI. Szczegółowo zaprezentowano sposób

złożonej procedury pomiarowo-obliczeniowej dla PC, tj. pokazano: pole elektryczne wzdłuż dwuwarstwowej próbki, sygnały SEA w trakcie nagrzewania, wykalibrowane przebiegi pola elektrycznego, krzywe prądu TSD, zmiany pola elektrycznego wzdłuż grubości próbki PC w funkcji temperatury oraz temperaturową zależność konduktywności. Po określeniu wszystkich z wymienionych wielkości pokazano komponenty gęstości prądu TSD, z których to dopiero można było zaprezentować profile rozkładów ładunku swobodnego, całkowitego oraz polaryzacji wolnorelaksacyjnej w dwóch warstwach. Każde z profili przeanalizowano i odpowiednio skomentowano. Dla obiektywnej oceny profili zaniku tych ładunków pokazano powtarzalność wyników dla folii PC.

Rozdział dziewiąty stanowi podsumowanie rozprawy i uzyskanych w pracy wyników badań.

2. Zagadnienie ładunku przestrzennego

Badania rozkładu ładunku przestrzennego w materiałach dielektrycznych wykonywane są zarówno ze względów poznawczych jak i technologicznych. Rozkłady te są niezmiernie istotne do dokładnego zbadania mechanizmu transportu, mechanizmów polaryzacji i przewodnictwa jak również procesów starzeniowych zachodzących w szeroko rozumianej izolacji elektrycznej.

Gęstość objętościowa ładunku q_v , ładunku rozmieszczonego w sposób makroskopowy ciągły w pewnej objętości w ciele materialnym, jest granicą ilorazu ładunku ΔQ w elemencie objętości ΔV i tejże objętości, gdy wartość tej objętości dąży do zera. Wyraża się to wzorem

$$q_v = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{dQ}{dV} \quad (2.1)$$

jest funkcją współrzędnych x, y, z i wyrażona jest w C/m^3 . W ciałach nienaładowanych jest równa zero, natomiast w przypadku dielektryków naelektryzowanych, ładunek objętościowy rozmieszczonego jest w sposób makroskopowy ciągły w objętości tego dielektryku [77].

Podstawowe równanie materiałowe pola elektrostatycznego w dielektryku o przestrzennym rozkładzie ładunków przyjmuje postać

$$\operatorname{div} E = \frac{q_{vr} + q_{vp}}{\varepsilon} = \frac{q_{vr}}{\varepsilon} - \frac{\operatorname{div} P_r}{\varepsilon} \quad (2.2)$$

w której ε jest przenikalnością elektryczną dielektryka $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$. Wiadomo również, że w dielektrykach jednorodnych $\varepsilon = \text{const}$ w całym obszarze dielektryku i wtedy

$$\operatorname{div}(\varepsilon E) = \varepsilon \operatorname{div} E = q_v \quad (2.3)$$

Po porównaniu obu równań otrzymuje się zależność, która mówi, że całkowita gęstość ładunku przestrzennego jest sumą ładunku swobodnego q_{vr} i polaryzacyjnego q_{vp} .

$$q_{vr} + q_{vp} = q_v \quad (2.4)$$

Po przekształceniu równania (2.1) otrzymujemy informację na temat ładunku swobodnego i polaryzacyjnego

$$q_{vr} = \text{div}(\varepsilon E + P_r) = \text{div}D \quad (2.5)$$

$$q_{vp} = -\text{div}P_r \quad (2.6)$$

Należy podkreślić w tym miejscu, że ładunek polaryzacyjny q_{vp} nie należy utożsamiać z polaryzacją natychmiastową, którą łatwo określić z zależności $P_i = \varepsilon_0 \chi E$, gdzie χ jest podatnością elektryczną a jako ładunek polaryzacyjny wynikający z trwałej zamrożonej polaryzacji P_r .

Istnieje wiele metod badania rozkładu ładunku elektrycznego, zasadniczo polegają one na analizie zaburzeń cieplnych lub mechanicznych w badanej próbce [40, 23]. Wspólnym mianownikiem metod badawczych rozkładu ładunku jest czasowe, nieniszczące przemieszczenie ładunku przestrzennego wywołane lokalnym zaburzeniem wędrującym przez próbkę. W obwodzie zewnętrznym objawia się to zmianą gęstości prądu

$$j(t) = \frac{\partial D(z, t)}{\partial t} \quad (2.7)$$

Po podstawieniu do równania podstawowe równanie materiałowe

$$D(z, t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r E(z, t) + P_r(z, t) \quad (2.8)$$

rozwiązanie równania daje zależność na prąd zwarcia próbki (napięcie na próbce równe zero)

$$i(t) = \frac{A}{d} \int_0^d \left[\varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial t} E(z, t) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial P_r(z, t)}{\partial t} \right] dz \quad (2.9)$$

gdzie A pole powierzchni elektrody pomiarowej a d grubość próbki. W przypadku pobudzenia termicznego ($\partial T/\partial t$) obserwowany prąd zwarcia próbki można wyrazić w postaci:

$$i(t) = \frac{A}{d} \int_0^d \left[\varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} E(z, t) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E(z, t)}{\partial T} + \frac{\partial P_r(z, t)}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial t} dz \quad (2.10)$$

natomiast w przypadku ekscytacji za pomocą fali ciśnienia ($\partial S/\partial t$)

$$i(t) = \frac{A}{d} \int_0^d \left[\varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial S} E(z, t) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E(z, t)}{\partial S} + \frac{\partial P_r(z, t)}{\partial S} \right] \frac{\partial S}{\partial t} dz \quad (2.11)$$

Równania na prąd zwarcia pokazują, że współczesne metody badawcze można min. podzielić na: metody termiczne wywoływane zmianą ciepła w próbce i akustyczne, które są efektem zmian ciśnienia w próbce. Rozważając prąd zwarcia w obu przypadkach widać, że ze względu na rodzaj wymuszenia niejednostajne zmiany temperatury czy odkształcenia wpływają na ε , E i P_T .

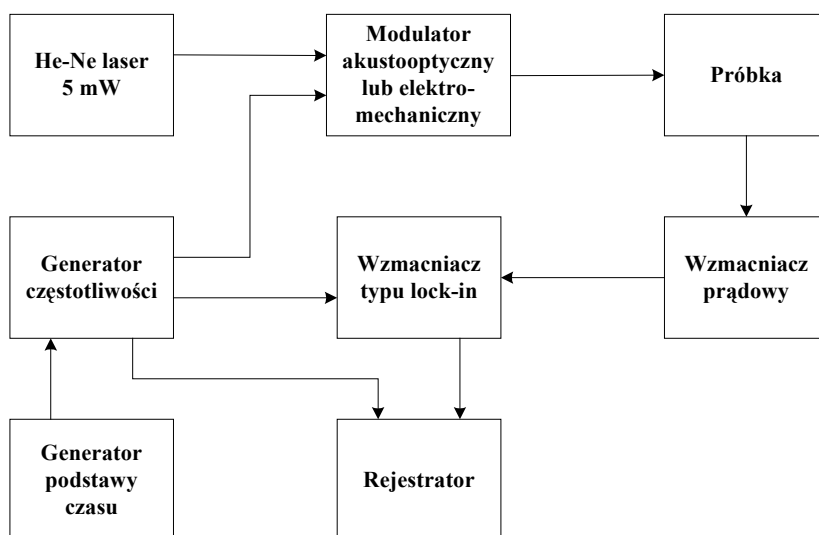
Do najbardziej popularnych metod akustycznych należą metoda propagacji fali ciśnienia (*PWP- Pressure Wave Propagation*) oraz metody elektroakustyczne (EA). Metoda PWP [26, 27] polega na oddziaływaniu fali ciśnienia przechodzącej przez próbkę, natomiast metody EA na analizie naprężeń mechanicznych wywołanych impulsem elektrycznym podanym do próbki. Teoretycznego porównania tych metod EA i PWP dokonał Lewiner i inni w pracy [26], natomiast Takada wraz z współpracownikami [27] poza porównaniem teoretycznym porównał także wyniki pomiarów dwuwarstwowych próbek PMMA, z których jedna była elektryzowana wiązką elektronów (200 keV, 1nA/cm^2 w czasie 1 godziny). Rozkłady ładunku przestrzennego, pola elektrycznego i potencjału różnią się nieznacznie, ale ze względu na łatwość ekranowania i mniejsze szumy metody EA naukowcy stawiają ją ponad metodę PWP.

Natomiast do metod termicznych należy zaliczyć takie metody jak metoda modulowanego natężenia wiązki światła lasera (*LIMM- Laser Intensity Modulation Method*), metoda impulsu cieplnego (*TPM- Thermal Pulsed Method*) i metoda skoku cieplnego (*TSM- Thermal Step Method*). Tak naprawdę wszystkie z tych metod są rozwinięciem czy kontynuacją rozważań i doświadczeń Collinsa [100, 86] i polegają na pomiarze prądu przesunięcia wywołanego dyfuzją ciepła w próbce. Niestety, wymagają złożonego procesu dekonwolucji, który wpływa min. na rozdzielczość metod, co niejednokrotnie ogranicza zastosowanie tych metod a czasem uniemożliwia otrzymania w jednoznaczny sposób mierzonych rozkładów ładunku.

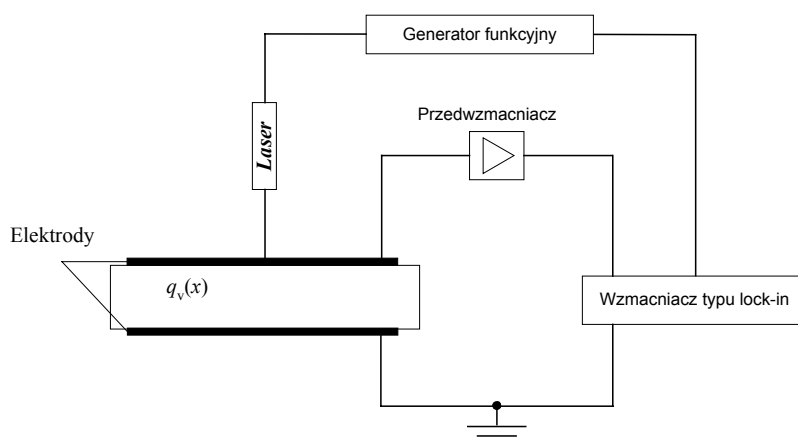
3. Termiczne metody badania ładunku przestrzennego

3.1. Metoda modulowanego natężenia wiązki światła lasera [LIMM]

Metoda modulowanego natężenia wiązki światła lasera [LIMM Laser Intensity Modulation Method] opracowana została w 1981 roku przez Langa i Das-Guptę. Metoda ta wykorzystuje okresowo modulowaną wiązkę lasera do ogrzewania powierzchni próbki dielektrycznej. W efekcie w próbce pojawia się przestrzenny, nierównomierny rozkład temperatury wzdłuż jej grubości [23]. Rysunek 3.1 i 3.2 przedstawia schemat typowego układu pomiarowego stosowanego w metodzie LIMM [57, 74].



Rys. 3.1. Blokowy schemat układu pomiarowego metody LIMM.



Rys. 3.2. Schemat układu pomiarowego metody LIMM.

Powierzchnia próbki (pokryta cienką warstwą absorpcyjną) jest wystawiona na działanie wiązki lasera np. He-Ne, której natężenie jest modulowane sinusoidalnie przez akustyczno-optyczny modulator lub przerywacz strumienia świetlnego z częstotliwością w zakresie od kilku do ponad 100 kHz [29]. Padająca wiązka światła jest absorbowana przez elektrodę próbki, co powoduje jej nagrzewanie i dyfuzję ciepła wzdłuż grubości próbki. W stanie ustalonym powstaje niejednorodny rozkład temperatury, na który składa się składowa stała i okresowa, zależna od częstotliwości modulacji. Przy małej częstotliwości modulacji rozkład składowej okresowej jest stały, ze wzrostem częstotliwości nagrzewane są coraz węższe przyelektrodowe obszary próbki. Okresowe zmiany temperatury powodują okresowe odkształcenia próbki, oddziałując wzajemnie z przestrzennymi rozkładami polaryzacji i ładunku przestrzennego. Przesunięcia ładunków w próbce wywołują zmiany ładunków na elektrodach, które można mierzyć jako zmiany napięcia lub prądu. W obwodzie zwartej próbki mierzony jest prąd piroelektryczny. Prąd ten jest funkcją częstotliwości i rozkładów przestrzennych polaryzacji i ładunku przestrzennego.

Prąd piroelektryczny w przybliżeniu określony jest zależnością:

$$I_-(\omega) \propto -k \int_0^d p_T(x) \frac{\cosh[k(d-x)]}{\sinh(kd)} dx \quad (3.1)$$

gdzie

$$k(\omega) = \sqrt{\left(\frac{\omega}{2D_T}\right)} \quad (3.2)$$

w którym D_T jest współczynnikiem dyfuzyjności termicznej, a $p_T(x)$ współczynnikiem piroelektrycznym [82].

Następnie sygnał prądowy jest wzmacniany w przedwzmacniaczu i jego amplituda oraz faza są mierzone za pomocą fazoczułego woltomierza typu lock-in. Teoretycznie częstotliwość pulsacji lasera mogłaby być znacznie wyższa niż 100 kHz, jednak graniczna rozdzielczość metody jest uzyskiwana już dla częstotliwości 3 kHz [57].

Dokładniejsze rozważania, uwzględniające temperaturowe współczynniki: przenikalności elektrycznej α_ϵ , zmian polaryzacji α_p i rozszerzalności cieplnej α_ϵ , przeprowadził Das-Gupta i Hornsby, uzyskując wyrażenie na wartość prądu elektrycznego w postaci [65]:

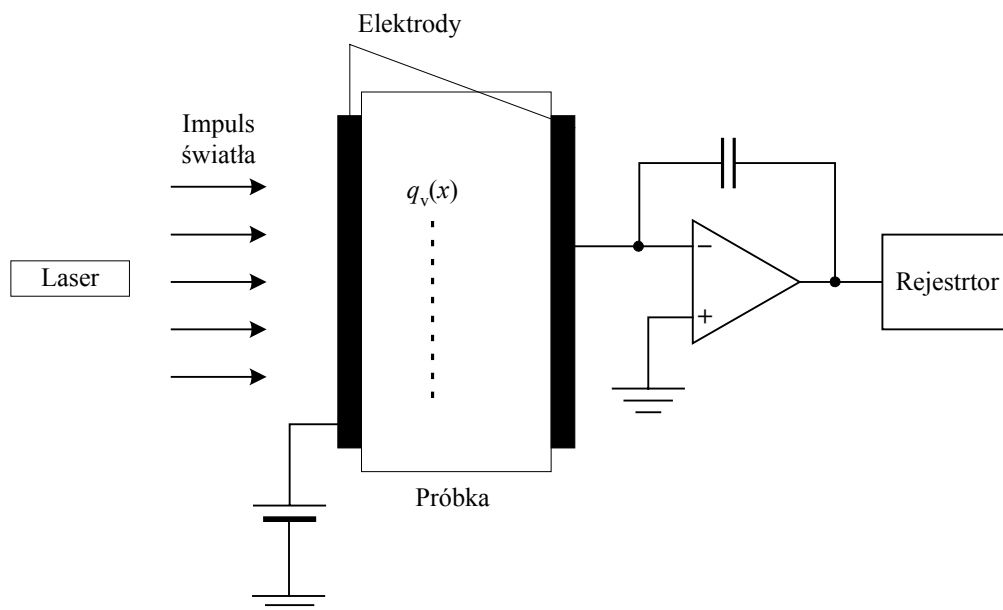
$$I(\varpi) = \frac{A}{d} \left[(\alpha_p + \alpha_z - \alpha_\varepsilon) \int_0^d P_r(z) \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} dz + (\alpha_z - \alpha_\varepsilon) \int_0^d q_v(z) \int_0^z \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} dz \right] \quad (3.3)$$

Jak podaje Blaise w pracy [62] metoda LIMM skutecznie sprawdza się w badaniach materiałów ferroelektrycznych, w których ogromną rolę odgrywa polaryzacja spontaniczna. Dokładniejszą analizę, potwierdzoną wynikami eksperymentalnymi, można znaleźć w pracy Langa [63], w której poddano analizie takie ferroelektryki jak: ceramikę PZT, LiNbO₃ oraz polimerową folię PVDF. Zhang [48, 59] oraz Neagu ze współpracownikami [64], analizując polaryzację w PVDF, podkreślają, że w ferroelektrycznym PVDF-ie mechanizm dipolowy powinien mieć dominujący wpływ na rozkład przestrzenny polaryzacji.

Jedną z głównych wad metody LIMM jest bardzo skomplikowany aparat matematyczny, niezbędny do prawidłowej interpretacji surowych wyników pomiarów. W praktyce stosowanych jest wiele konkurencyjnych algorytmów obliczeniowych np. poprzez rozwinięcie w szereg Fouriera [63]. Pomimo tak wielu narzędzi matematycznych problemem jest brak możliwości rozróżnienia ładunku przestrzennego i polaryzacji [65]. Również rozdzielczość przestrzenna tej metody jest ściśle związana z używanym aparatem matematycznym a opracowywane techniki zwiększania rozdzielczości wciąż wiążą się z ryzykiem wprowadzenia artefaktów w uzyskiwanych profilach ładunku przestrzennego [66].

3.2. Metoda impulsu cieplnego (Thermal Pulsed Method TPM)

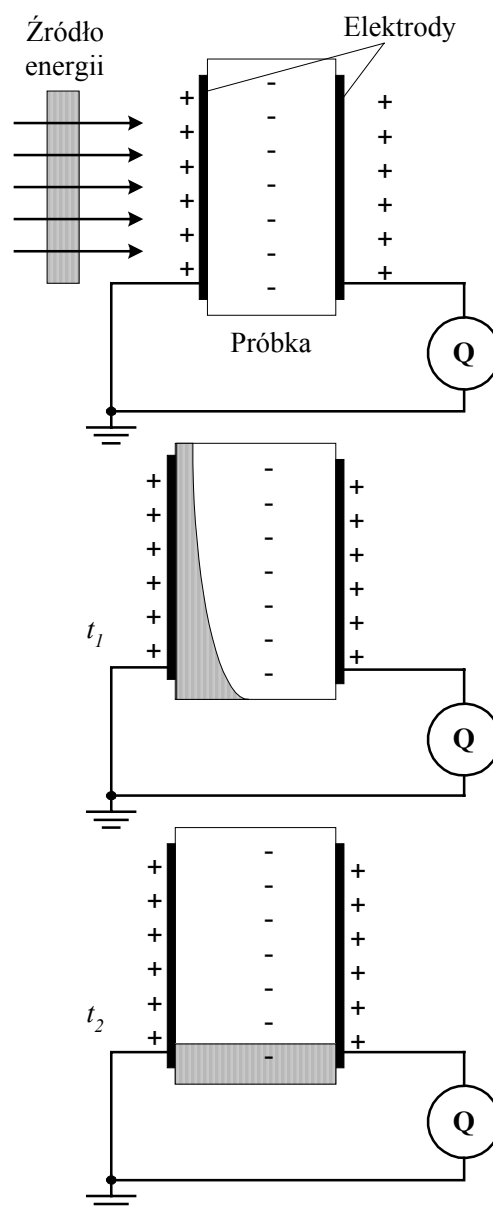
Po raz pierwszy metoda impulsu cieplnego TPM została zaproponowana i praktycznie wykorzystana na przełomie lat 70-80-tych ubiegłego wieku przez Collinsa [83]. TPM pozwala na określenie ładunku swobodnego lub polaryzacyjnego z pomiarów zmian potencjału wzdłuż grubości dielektryku. Zmiany potencjału w próbce wywołane są dyfuzją ciepła w wyniku oświetlenia jednej z elektrod impulsem świetlnym (laser) [62]. Przykładowa ilustracja tej metody znajduje się na rysunku 3.3, przy czym do badań można używać zarówno jedno i dwustronnie metalizowanych próbek.



Rys. 3.3. Schemat układu pomiarowego metody TPM.

Zmiany potencjału nieoświetlanej powierzchni względem elektrody oświetlanej jest określony zależnością $V=q_s d / \varepsilon_r \varepsilon_0$. W trakcie dyfuzji ciepła przez próbkę ulega zmianie grubość próbki d i gęstość ładunku powierzchniowego q_s , spowodowane rozszerzalnością cieplną materiału i zmianą przenikalności elektrycznej próbki. Zmiany te wpływają na zmianę ΔV i V . Gdy pomiar ΔV jest wykonywany w chwili t_1 , kiedy impuls ciepła właśnie wniknął w próbkę oraz w chwili czasu t_2 , gdy impuls jednorodnie rozłożony jest w próbce (temperatura próbki ustalona na całej jej szerokości), to otrzymuje się zależność

$\frac{r}{d} = \frac{\Delta V(t_2)}{\Delta V(t_1)}$, w której r - jest średnią głębokością ładunku. Proces ten ilustruje rysunek 3.4.



Rys. 3.4. Rozkład ciepła w próbce dielektrycznej w chwili t_0 , t_1 i t_2 .

Stąd pomiar składowej przejściowej napięcia pozwala na wyznaczenie r . Eksperymenty tego typu są nieniszczące, gdyż impuls cieplny powoduje tylko nieznaczne zwiększenie temperatury próbki. Napięcie w chwili t jako funkcja narostu temperatury próbki ΔT jest dla ładunku przestrzennego określone przez:

$$\Delta V(t) \propto \int_0^d \left[q_v(x) \int_0^x \Delta T(x,t) dx \right] dx \quad (3.4)$$

A zatem istnieje możliwość określenia gęstości ładunku przestrzennego poprzez procedurę dekonwolucji, jeśli ΔT jest znane. Jednakże ze względu na niedokładność procedury dekonwolucji nie jest możliwe otrzymanie jednoznacznego rozwiązania dla $q_v(x)$ lub $P_r(x)$. W idealnych warunkach możliwe jest uzyskanie tylko 5 do 10 przestrzennych współczynników Fouriera dla rozkładu ładunku przestrzennego. Biorąc pod uwagę błędy pomiarowe odpowiedzi napięciowej, dokładnie można wyznaczyć tylko kilka współczynników Fouriera. Z dyskusji w [54] wynika, iż dla dokładności pomiaru ΔV rzędu 0,1 % tylko od 3 do 9 współczynników (rzeczywista ilość współczynników zależy od lokalizacji chmury ładunku w dielektryku) może być znaleziona. Podobne problemy występują podczas pomiarów rozkładu polaryzacji w dielektrykach polarnych. Wtedy należy uwzględnić wzór dotyczący ładunku polaryzacyjnego. Dwa wzory opisujące ładunek przestrzenny i polaryzację sugerują, że istnieje możliwość określenia albo rozkładu przestrzennego ładunku albo polaryzacji.

Dokładniejsze rozważania pokazują, że równanie (3.4) można rozważyć osobno w przypadku istnienia ładunku i/lub polaryzacji. Biorąc pod uwagę ładunek przestrzenny napięcie biegu jałowego wyraża się zależnością [55]:

$$\Delta V(t) = \frac{\alpha_z - \alpha_\varepsilon}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \int_0^d \left[q_v(x) \int_0^x \Delta T(x,t) dx \right] dx \quad (3.5)$$

natomiast dla polaryzacji

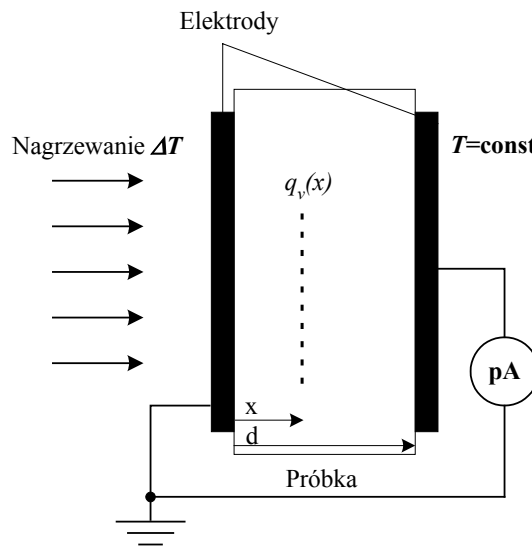
$$\Delta V(t) = \frac{\alpha_p + \alpha_z - \alpha_\varepsilon}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \int_0^d P_r(x) \Delta T(x,t) dx \quad (3.6)$$

Rozważania pokazują jedynie przypadki, w którym jednoznacznie wiadomo, że w badanym materiale jest rzeczywiście rozkład ładunku przestrzennego lub polaryzacja.

Rozdzielczość jest największą z wad metody TPM. Można pokusić się o stwierdzenie, iż rozdzielczość metod termicznych pozostawia wiele do życzenia, dodatkowo zależy od głębokości analizowanego obszaru próbki [66]. W metodzie TPM występują takie same problemy, najwyższą rozdzielczość można uzyskać jedynie w obszarze przyelektrodowym. W tym obszarze rozdzielczość metody jest określona ale i ograniczona czasem trwania impulsu termicznego t_p . Amjadi z współpracownikiem uzyskał maksymalną rozdzielczość na poziomie 11 nm stosując laser Nd:YAG o czasie trwania impulsu 70 ps [56].

3.3. Metoda skoku cieplnego (Thermal Step Method TSM)

Metoda termicznego skoku cieplnego została po raz pierwszy praktycznie wykorzystana w pomiarach właściwości dielektryków w Laboratorium d'Electrotechnique de Montpellier przez grupę Tourelliera w roku 1987. Metoda ta oparta jest na pomiarze prądu wywołanego zmianą ładunku indukowanego na elektrodzie w wyniku wolnego ogrzewania próbki w warunkach stałej różnicy temperatur pomiędzy elektrodami. Obwód elektryczny próbki zwarty jest przez amperomierz; jedna z elektrod próbki jest utrzymywana w stałej temperaturze, a druga chłodzona, tak aby różnica temperatur była stała [13]. Schemat układu pomiarowego zaprezentowano na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Schemat układu pomiarowego metody TSM.

W praktyce jedna strona próbki jest schładzana np. do temperatury -20°C [57] (lub -10°C [8]) a druga jest utrzymywana w stałej temperaturze pokojowej. W wyniku tak prowadzonego procesu ogrzewania wytwarza się gradient temperatury wzdłuż grubości próbki. Ulega zmianie grubość próbki (ściskanie lub rozciąganie) i zmienia się wartość przenikalności elektrycznej. Zmiany tych wielkości przedstawiają równania:

$$dx = dx_0(1 + \alpha_x \Delta T) \quad (3.7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{T_0}(1 + \alpha_\varepsilon \Delta T) \quad (3.8)$$

W powyższych równaniach $\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT}$ jest współczynnikiem zmian przenikalności elektrycznej, $\alpha_x = \frac{1}{x} \frac{dx}{dT}$ jest współczynnikiem rozszerzalności cieplnej a $\Delta T = T - T_0$ jest uzyskaną różnicą temperatur powierzchni próbki, w którym T_0 jest temperaturą początkową próbki [53].

Bezpośrednim rezultatem gradientu temperatury jest przemieszczenie ładunku przestrzennego $q_v(x)$, które powoduje zmiany ładunku indukowanego na elektrodach. W konsekwencji w układzie płynie prąd zwarcia o wartości od kilku do kilkudziesięciu pA [21]. Prąd ten można wyrazić następującą zależnością [52]:

$$I(t) = -\alpha C \int_0^d E(x) \frac{\partial T}{\partial t} dx \quad (3.9)$$

gdzie: C jest pojemnością elektryczną próbki, d jest jej grubością, $E(x)$ jest polem elektrycznym w próbce, α jest współczynnikiem określającym zmiany geometrii próbki i jej przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury i jest określony zależnością [53]:

$$\alpha = -\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} \approx \frac{1}{x} \frac{dx}{dT} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} = \alpha_d - \alpha_\varepsilon \quad (3.10)$$

Na podstawie równania (3.9) wyznacza się rozkład pola elektrycznego $E(x)$ za pomocą dekonwolucji sygnału, a następnie z równania Poissona wyznacza się przestrzenną gęstość ładunku.

Metoda TSM należy do niedestrukcyjnych metod pomiarowych ładunku przestrzennego, gdyż gęstość ładunku przestrzennego w środku próbki nie jest usuwana, umożliwia powtarzalność wyników [52] oraz temperatura w układzie nie przekracza temperatury pokojowej.

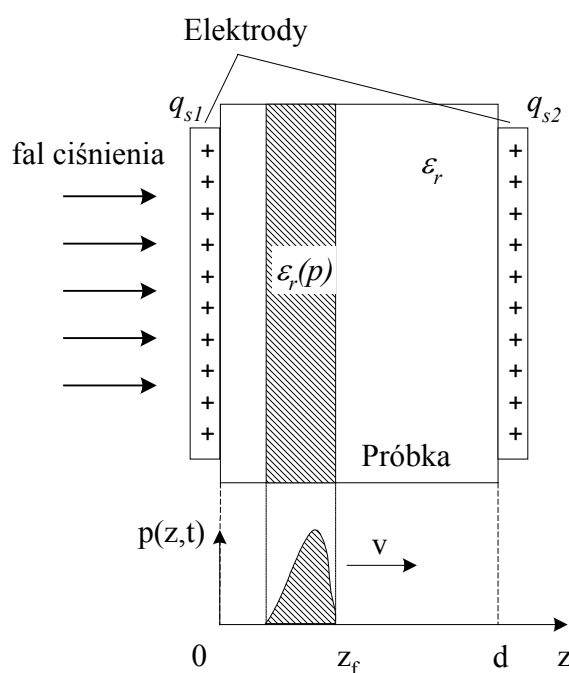
Typowe zastosowania tej metody to: detekcja ładunku przestrzennego bezpośrednio po procesie produkcji, badanie właściwości starzeniowych, badanie właściwości strukturalnych, badanie efektów związanych z wygrzewaniem próbek, badanie fizycznych właściwości polimerów [52]. Rozważania metody TSM pokazano tylko na przykładzie próbek płasko równoległych, jednakże jak pokazują wyniki w pracy [53] istnieje możliwość badania materiałów w postaci kabli wysokonapięciowych.

4. Akustyczne metody badania ładunku przestrzennego

4.1. Metoda propagacji fali ciśnienia (*PWP- Pressure Wave Propagation*)

W praktyce stosuje się kilka sposobów generacji impulsów ciśnienia o krótkim czasie narostu a zatem istnieje kilka technik pomiaru ładunku przestrzennego wykorzystujących propagację fali ciśnienia. Należy do nich zaliczyć: metodę laserowego impulsu ciśnienia LIPP (*Laser Induced Pressure Pulse*) i metodę piezoelektrycznie indukowanej fali ciśnienia PIPP (*Piezoelectricity Induced Pressure Pulse*), a wspólnym mianownikiem tych metod jest właśnie generacja fali ultradźwiękowej poza próbką. Sama zasada pomiaru ładunku przestrzennego w tych metodach pozostaje taka sama [21].

W początkowej chwili wzbudzenia fali akustycznej w materiale ($t = 0$) następuje ścisnienie próbki przez odkształcającą się elektrodę. Czoło fali z_f zaczyna propagować w próbce od elektrody do elektrody z prędkością v , wywołując w próbce naprężenia mechaniczne. Schematycznie pokazano to na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Idea metody propagacji fali ciśnienia.

W wyniku pojawiających się naprężeń mechanicznych ładunku w próbce ulegają przesunięciu oraz, z uwagi na zmieniającą się koncentrację dipoli i ładunków, zmienia się również względna przenikalność elektryczna w obszarze odkształcenia. Efektem takiego

procesu są zmiany ładunków na elektrodach, które zależą od przestrzennego rozkładu ładunku oraz od kształtu fali ciśnienia. W obwodzie pomiarowym zmiany ładunków na elektrodach mogą być rejestrowane w postaci pomiaru napięcia lub prądu, zależnie od impedancji układu obciążenia, dając w wyniku informację o przestrzennym rozkładzie ładunku [23].

Całkowita gęstość ładunku przestrzennego w próbce jest sumą ładunku przestrzennego, pochodzącego z pułapkowanych ładunków swobodnych $q_{vr}(z)$ i ładunku wynikającego z trwałej zamrożonej polaryzacji $P_r(z)$. Zatem

$$q_v(z) = q_{vr}(z) - \frac{dP_r(z)}{dz} \quad (4.1)$$

Prąd w obwodzie zwarcia (napięcie na próbce jest w takim przypadku równe zero) spowodowany reakcją na zewnętrzny impuls ciśnienia jest określony zależnością [46]:

$$I(t) = \chi C_0 G(\varepsilon_r) \int_0^{z_f} E(z, 0) \frac{\partial}{\partial t} p(z, t) dz \quad (4.2)$$

w której χ jest ściśliwością materiału, C_0 jest pojemnością nie odkształconej próbki a $G(\varepsilon_r)$ jest funkcją zmiany względnej przenikalności ε_r pod wpływem zmieniającego się ciśnienia $p(z, t)$.

Matematycznie równanie to nazywane jest równaniem całkowym Fredholma pierwszego rzędu. Rozwiązaniem tego równania może być dekonwolucja wyrażenia (4.2). W przypadku obwodu otwartego rozwiązanie równania całkowego Fredholma określa się jako napięcie biegu jałowego (w tym wypadku prąd płynący równy jest zero) $V(t)$ między elektrodami próbki [47]:

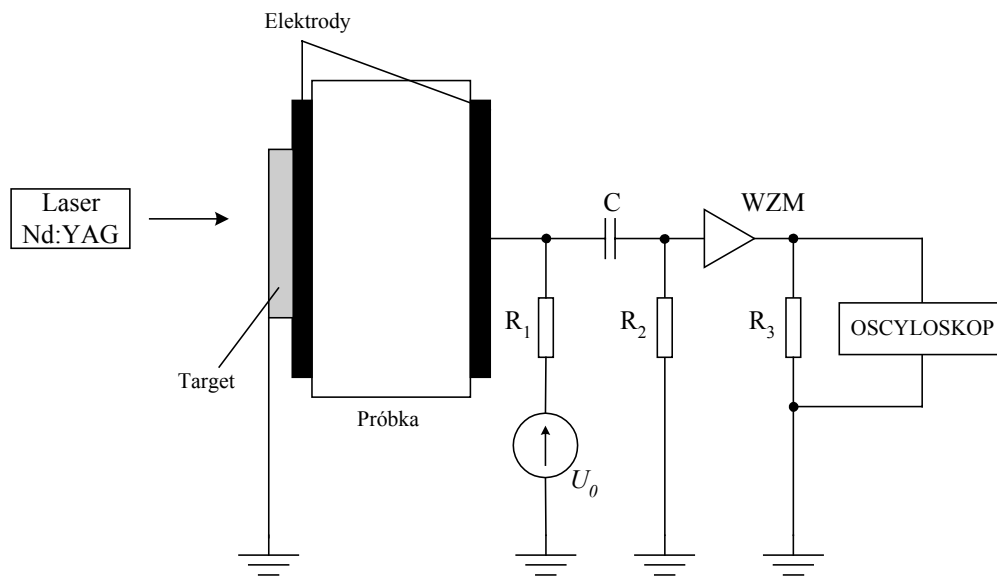
$$V(t) = \chi G(\varepsilon_r) \int_0^{z_f} E(z, 0) p(z, t) dz \quad (4.3)$$

Równania $I(t)$ i $V(t)$ pokazują, że rozkład gęstości ładunku przestrzennego można uzyskać poprzez rozwiązanie równania Poissona $-\frac{dE(z)}{dz} = \frac{q_v(z)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$, jednak pod warunkiem znajomości kształtu impulsu ciśnienia.

Metody wykorzystujące propagację fali ciśnienia początkowo miały małą rozdzielczość przede wszystkim z uwagi na ograniczenia sprzętowe. Aby otrzymać dobrą rozdzielczość, czas narostu fali ciśnienia musi być bardzo krótki w porównaniu do czasu przejścia impulsu przez próbkę [47, 49].

4.1.1. Metoda laserowego impulsu ciśnienia LIPP (*Laser Induced Pressure Pulse*)

Schemat układu pomiarowego metody LIPP przedstawiono na rysunku 4.2 [68].



Rys. 4.2. Schemat układu pomiarowego metody LIPP.

W metodzie LIPP krótkie impulsy światła laserowego o czasie trwania od 70 ps do 10 ns podawane są na target, warstwę absorpcyjną najczęściej w postaci cienkiej warstwy grafitu naniesionej na elektrodę. Typowym laserem stosowanym jest Nd:YAG o energii od 1 do kilkuset mJ [67]. Energia światła lasera zostaje pochłaniana w warstwie absorpcyjnej, następuje lokalne nagrzanie, a także odparowanie warstwy przypowierzchniowej. Efektem tych zjawisk jest generacja fali ciśnienia z warstwy targetu, w postaci krótkiego impulsu, który przemieszcza się wzdłuż próbki do drugiej elektrody. Próbka ulega lokalnym odkształceniom. Mechaniczne zaburzenia w próbce powodują przemieszczenie ładunków i zmiany przenikalności elektrycznej, wywołane lokalną zmianą gęstości. A to z kolei

powoduje zmiany ładunków na elektrodzie, które to w obwodzie zewnętrznym można zaobserwować w postaci prądu zwarcia, a jego zależność przedstawia wzór (4.2) [69].

W przypadku, gdy czas trwania impulsu jest krótki w porównaniu do czasu przejścia fali przez próbkę τ wtedy rozkład ładunku przestrzennego można określić następującym równaniem

$$q_v(z) = \frac{i_z(t)_{z=vt}}{i_z(0)} \frac{p_0}{p_z} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r E_0}{v\tau} \quad (4.4)$$

gdzie $i_z(t)$ jest wartością mierzonego prądu zwarcia w chwili t w obszarze próbki z , p_0/p_z jest współczynnikiem uwzględniającym deformację fali ciśnienia w trakcie propagacji fali [70, 71]. Współczynniki p_0/p_z i τ są wyznaczone wzdłuż próbki z charakterystyk kalibracyjnych poprzez transformatę Fouriera. A zatem rozkład ładunku może być określony bezpośrednio z pomiaru prądu zwarcia $i_z(t)$.

Metoda LIPP skutecznie sprawdza się do pomiaru cienkich (od 10 do 100 μm) jak i dość grubych próbek (od 1 do 20 mm) dielektrycznych – i jak pokazuje Hole i Lewiner - jest skutecznym narzędziem w badaniach półprzewodników [101]. Czas trwania impulsu lasera określa rozdzielczość metody. W przypadku polietylenu o grubości 50 μm , w którym prędkość dźwięku oszacowano na poziomie około 2 $\mu\text{m}/\text{ns}$, czas przejścia fali przez próbkę τ określona około 25 ns rozdzielczość metody wyniosła 2 μm dla impulsu o czasie trwania 1 ns [85].

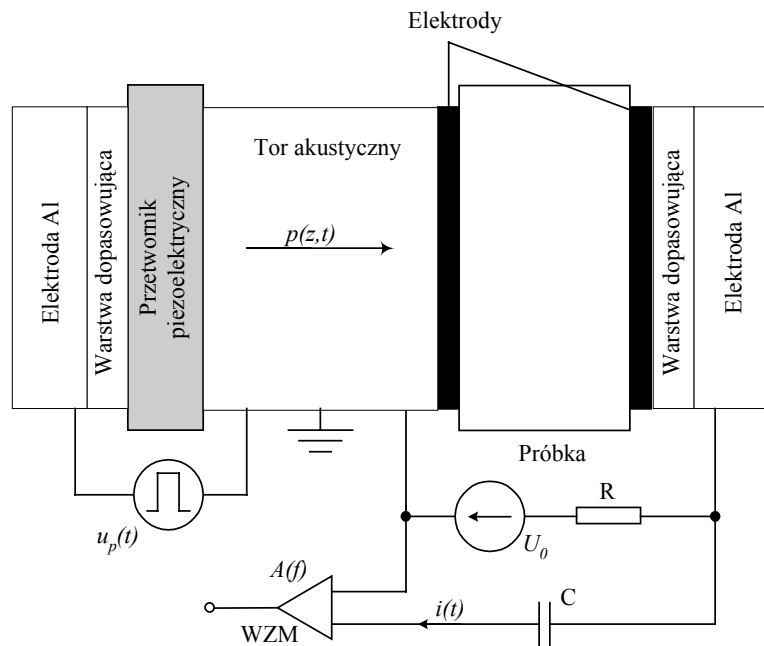
4.1.2. Metoda piezoelektrycznie indukowanej fali ciśnienia PIPP (Piezoelectricity Induced Pressure Pulse)

Idea metody PIPP polega na wykorzystaniu krótkich impulsów ciśnienia, wytworzonych za pomocą przetwornika piezoelektrycznego pobudzonego wysokonapięciowym generatorem impulsów. Fala ciśnienia generowana przez przetwornik piezoelektryczny jest funkcją podanego napięcia z generatora i funkcją rozkładu ładunku w przetworniku [33]. Przedstawia to następująca zależność:

$$p(z,t) \propto e_p(t)q_v(z) \quad (4.5)$$

W metodzie tej istnieją dwie możliwości wytworzenia krótkich impulsów ciśnienia: poprzez zastosowanie cienkiego lub grubego przetwornika piezoelektrycznego. W przypadku cienkiego przetwornika, w sensie akustycznym, podaje się sygnał napięciowy typu skok jednostkowy natomiast w przypadku grubego czujnika typu impuls. Oczywiście najbardziej zadawalającym przypadkiem byłoby wykorzystanie sygnału typu delta Diraca, w praktyce jednak nie udaje się otrzymać idealnego sygnału typu delta Diraca [9].

Przykładowa ilustrująca układu pomiarowego tej metody pokazano na rysunku 4.3.



Rys. 4.3. Schemat układu pomiarowego metody PIPP.

Aby otrzymać pojedynczy impuls w tak zaprojektowanym układzie, należy spełnić warunek równości impedancji akustycznej pomiędzy warstwą dopasowującą (umieszczoną pomiędzy elektrodą napięciową a piezoelementem), a piezoelementem. Równość impedancji akustycznych dodatkowo powoduje wyeliminowanie niepożądanych odbić fali na granicy piezoelement- przetwornik [21]. Z drugiej strony przetwornika należy zadbać o dobre dopasowania mechaniczne pomiędzy piezoelementem a torem pomiarowym, który także pełni rolę linii opóźniającej. Praktycznie uzyskuje się to przez nałożenie cienkiej warstwy smaru silikonowego i staranne dociśnięcie elementów.

Generowany impuls indukowany z przetwornika $p(z,t)$ można określić równaniem:

$$p(t) = \frac{v_p}{l} \frac{Z_{Al}}{Z_p + Z_{Al}} \int_0^t g(\tau) u_p(t - \tau) d\tau \quad (4.6)$$

gdzie v_p jest prędkością dźwięku w piezoelemencie, Z_{Al} , Z_p jest impedancją aluminium i piezoelementu, l grubością piezoelementu a $g(\tau)$ odpowiedzią impulsową piezoelementu [61]. Hole ze współpracownikami, używając przetwornika na bazie LiNbO_3 o grubości 200 μm , uzyskali w pracy [73] impuls ciśnienia o wartości maksymalnej około 0,5 MPa, czasie narostu 10 ns i czasie trwania 85 ns. Takie impulsy o częstotliwości powtarzania nawet do 10 kHz wykorzystano do wyznaczenia rozkładu ładunku w polietylenie. Stwierdzono, że oprócz tego, iż amplituda generowanej fali zależy od poszczególnych impedancji akustycznych, to zależy również od grubości stosowanego przetwornika jak i jego właściwości piezoelektrycznych.

Czasowe zmiany ładunków na elektrodach wywołane impulsem ciśnienia indukują prąd przesunięcia, który jest ściśle związany z rozkładem ładunku w próbce. Czasowe zmiany prądu przesunięcia można określić następującym równaniem:

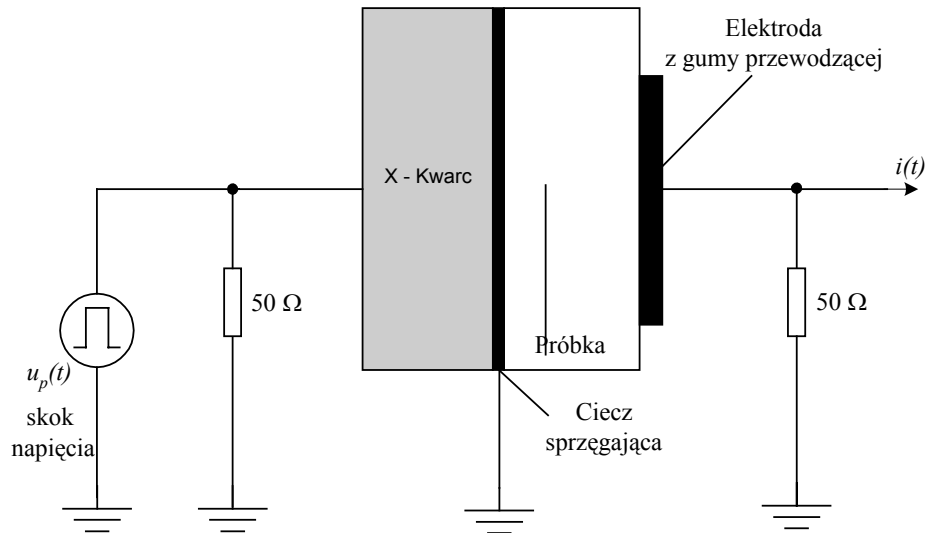
$$\begin{aligned} i(t) &= A(f) \frac{dq_s(t)}{dt} = \\ &= \frac{A(f)}{Y} \frac{2Z_s}{Z_{Al} + Z_s} \frac{d}{dt} \left[q_v(0) p(t) + v \int_0^t q_v(\tau) p(t - \tau) d\tau + q_v(d) p\left(t - \frac{d}{v}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

w którym v jest prędkością dźwięku w badanej próbce, Y jest modułem Younga, Z_s impedancją akustyczną próbki, a $A(f)$ jest wzmocnieniem wzmacniacza zależnym od częstotliwości [27]. Powyższe wyrażenie zawiera trzy składniki: pierwszy i trzeci wynikający z ładunków na elektrodach, a drugi związany jest z rozkładem ładunku przestrzennego.

Typowymi materiałami wykorzystywanymi w przetwornikach piezoelektrycznych, stosowanych w metodzie PIPP, są: PVDF, LiNbO_3 oraz PZT. Ten ostatni materiał skutecznie sprawdza się np. w badaniach ładunku w izolacji polietylenu usieciowanego (XLPE) kabli wysokonapięciowych [60].

Znacznie rzadziej wykorzystuje się wariant skokowy metody piezoelektrycznie indukowanej fali ciśnienia, nazywany metodą piezoelektrycznie generowanego skoku ciśnienia PPS (*Piezoelectrically Generated Pressure Step Wave*) [75]. W tym przypadku skok ciśnienia uzyskuje się przez podanie napięcia stałego typu skok jednostkowy o czasie

narostu około 1ns, na gruby przetwornik piezoelektryczny. Najczęściej stosowanym piezomateriałem jest kwarc (cięcie X) bezpośrednio umieszczony na próbce poprzez medium sprzęgający. Rysunek 4.4 ilustruje metodę.



Rys. 4.4. Schemat układu pomiarowego metody PPS.

Prąd zwarcia $i(t)$ próbki zależy od rozkładu pola elektrycznego i można wyrazić zależnością (4.2) [76].

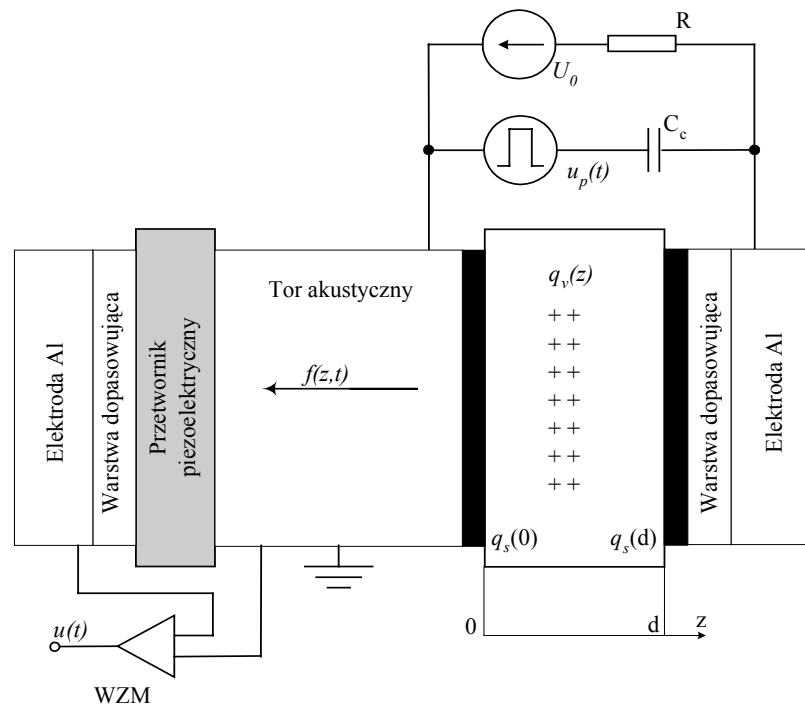
W zależności od kształtu wymuszającej fali ciśnienia w metodzie piezoelektrycznie indukowanego impulsu ciśnienia rejestrowany sygnał proporcjonalny jest do rozkładu ładunku, zaś w przypadku wymuszenia skokowego - do rozkładu pola elektrycznego.

4.2. Metody elektroakustyczne (EA)

4.2.1. Metoda elektrycznie stymulowanej fali akustycznej w wersji impulsowej PEA (*Pulsed Electroacoustic*)

PEA (*Pulsed Electroacoustic*) lub metoda ESAW (*Electrical Stimulated Acoustic Wave*) należy do metod niedestrukcyjnych pomiaru ładunku przestrzennego w materiałach dielektrycznych. Metodę tę jako pierwszy zaproponował Maeno [18] w latach 80-tych XX wieku i od tej pory stała się wygodnym narzędziem używanym do badania przestrzennego rozkładu ładunku w izolacji elektrycznej.

Schemat układu pomiarowego przedstawiono poniżej, na rysunku 4.5.



Rys. 4.5. Schemat układu pomiarowego metody PEA.

Na próbkę podawane są dwa napięcia jedno impulsowe, a drugie polaryzujące. Do otrzymania impulsu napięcia typowego dla tej metody o długości 5 ns [25] wykorzystuje się generator impulsowy, który połączony jest przez kondensator C pomiędzy elektrody próbki. Przy czym stosowane są próbki dielektryczne płasko równoległe lub cylindryczne [45, 16].

Używając funkcji delty Diraca napięcie impulsowe u_p określone jest przez

$$u_p(t) \approx U_{p0} \Delta t \delta_{\Delta}(t) \quad (4.8)$$

w którym U_{p0} jest amplitudą napięcia stałego podanego na generator impulsów, Δt jest szerokością impulsu, a $\delta_{\Delta}(t)$ jest funkcją określoną $\delta_{\Delta}(t) = \frac{1(t) - 1(t - \Delta t)}{\Delta t}$. Napięcie stałe U_0 , podane jest do próbki przez opornik wysokoomowy R , ma na celu polaryzację próbki i służy do kalibracji sygnałów pomiarowych.

Idea metody PEA przedstawia się następująco. Pole elektryczne wywołane podanym napięciem stałym i impulsowym działa na ładunki w próbce, które prowadzą do powstania naprężeń mechanicznych o określonej amplitudzie proporcjonalnych do lokalnej gęstości ładunków w dielektryku. Czasowe zależności gęstości siły perturbacyjnej można wyrazić zależnością [39, 15]

$$f(z, t) = q_v(z) E_p(t) \quad (4.9)$$

Źródłem perturbacyjnych naprężeń mechanicznych jest wyłącznie impulsowe pole $E_p(t)$ pochodzące od podanego napięcia impulsowego. Naprężenia te powodują lokalne zmiany odkształceń w dielektryku w wskutek tego powstaje fala odkształcenia $S(z, t)$, której przebieg na jednej z elektrod ($z = 0$) można wyrazić zależnością [40]:

$$S_-(0, t) = -\frac{u_p \Delta t}{2 \rho_0 v d} q_v(z)_{z=vt} \quad (4.10)$$

Z wyrażenia (4.10) wynika, że przebieg odkształcenia jest proporcjonalny do objętościowego rozkładu ładunku, przy uzależnieniu współrzędnej położenia gęstości ładunku i czasu przez wyrażenie $z = vt$. Fala ciśnienia przemieszcza się wzdłuż próbki od elektrody górnej do dolnej, i dalej wzdłuż linii opóźniającej do czujnika. W czujniku piezoelektrycznym fala odkształcenia generuje napięcie zawierające informację o rozkładzie ładunku przestrzennego. Sygnał ten jest następnie wzmacniany i podawany na oscyloskop, który jest podłączony do komputera. Najczęściej stosowanymi czujnikami są PVDF i LiNbO₃ [38].

Impuls napięciowy jest podany do próbki za pomocą kondensatora sprzęgającego C_c o pojemności około 220 pF (15 kV). Jest ona większa od pojemności próbki C_s , która wynosi około 20 pF. Ładowanie próbki dielektryka (u_{pr}) można opisać za pomocą zależności [25]

$$u_{pr}(t) = U_{p0} \frac{C_c}{C_c + C_s} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \right] \quad \text{dla } 0 < t \leq t_1 = 5 \text{ ns} \quad (4.11)$$

a zanik napięcia impulsowego

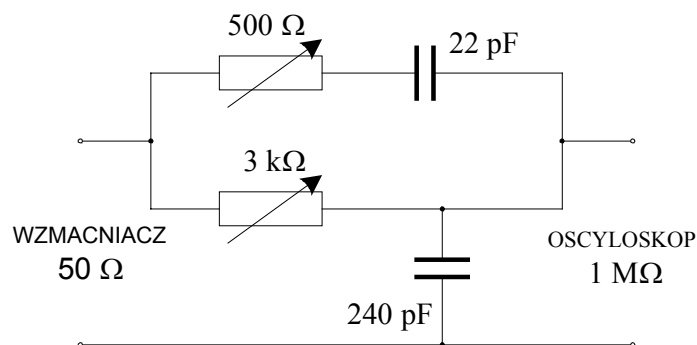
$$u_{pr}(t) = U_{p0} (\Delta t) \exp\left(-\frac{t - \Delta t}{RC}\right) \quad \text{dla } t > t_1 = 5 \text{ ns} \quad (4.12)$$

gdzie t czas liczony od chwili podania impulsu do próbki, U_{p0} amplituda napięcia,

$C = \frac{C_s C_c}{C_c + C_s}$ w przybliżeniu równe C_s , a R jest impedancją falową kabla

koncentrycznego doprowadzającego impuls równy 50Ω . W rozpatrywanym układzie $RC = 1 \text{ ns}$, co nie prowadzi do powstawania znaczących dla pomiaru odkształceń stosowanego impulsu.

Sygnały generowane w czujniku piezoelektrycznym mierzone są za pomocą oscyloskopu cyfrowego. Amplituda takich sygnałów jest jednak mała a zatem do ich wzmacniania stosowane są przedwzmacniacze pomiarowe. W celu uzyskania wysokiej rozdzielczości Maeno w jednej swoich prac [37] zaproponował zamianę stosowanych dotychczas przedwzmacniaczy na wzmacniacze charakteryzujące się niską impedancją wejściową (50Ω), niskim poziomem szumów oraz szerokim pasmem częstotliwości. Maeno stwierdził, iż stosowane dotychczas typowe wzmacniacze o wysokiej impedancji wejściowej ($1 \text{ M}\Omega$) charakteryzują się zwiększonym poziomem szumów w stosunku do modeli o niskiej impedancji wejściowej, a poza tym posiadają wąskie pasmo częstotliwości. Równocześnie zaproponował zastosowanie rezystancyjno-pojemnościowego układu kompensacji fazy włączonego pomiędzy wzmacniacz a oscyloskop. Schemat zastosowanego układu kompensacji fazy prezentuje rysunek 4.6.



Rys. 4.6. Układ kompensacji fazy.

Układ ten jest rodzajem filtra dolnoprzepustowego. Jego zadaniem jest tłumienie wysokich częstotliwości i przesuwanie fazy napięcia wyjściowego względem fazy początkowej napięcia wejściowego. Odpowiedni dobór rezystancji w układzie kompensującym prowadzi do eliminacji składników sygnału o wysokiej częstotliwości a w rezultacie powoduje redukcję zniekształceń fali w obserwowanym sygnale. Dodatkowo zastosowanie zaawansowanej procedury matematycznej obróbki tak otrzymanego sygnału pozwoliło Maeno uzyskać rozdzielczość metody dla próbek dielektrycznych na poziomie około 2 – 3 μm .

Prowadzono od wielu lat badania nad metodą PEA przez prekursora tej metody Maeno owocując udoskonaleniami, jakie wprowadza do konstrukcji układu pomiarowego. W roku 2001 przedstawił system, który pozwala na obserwacje trójwymiarowych obrazów ładunku przestrzennego [84]. W układzie toru pomiarowego, bezpośrednio pod próbką, linią opóźniającą przez sprzęgającą ciecz, wprowadził tzw. soczewkę akustyczną. Soczewka wraz z zamocowanym poniżej czujnikiem piezoelektrycznym, w tym przypadku z LiNbO_3 , usytuowana jest na specjalnym stoliku. Stolik kontrolowany numerycznie przez komputer przesuwana się w osi X i Y, a zatem czujnik piezoelektryczny ma możliwość detekcji sygnału w „akustycznym” obszarze próbki objętym ogniskiem soczewki. Jako ciecz sprzęgającą, Maeno wykorzystał rtęć, ze względu na podobne impedancje akustyczne rtęci i aluminium. W tym przypadku odbicia fali akustycznych na granicy elektroda/rtęć i rtęć/soczewka akustyczna zostały zminimalizowane. W pracy [84] zaprezentowano wyniki badań dla dwuwarstwowych próbek folii z polietylenu tereftalanowego - PET. Na jedną z próbek naparowano elektrodę w kształcie litery C, a następnie złożono próbki i podłączono napięcie o wartości 2,5 kV. W tak przygotowanym eksperymencie zaobserwowano rozkład ładunków dodatnich w obszarze litery C próbek PET oraz podobne rozkłady na elektrodach pomiarowych jednak przeciwnego znaku. Podobny układ Maeno ze współpracownikami wykorzystał do obserwacji zjawiska migracji jonów z elektrod w tym przypadku z miedzi. Badania te wykonał w połączeniu z badaniem koncentracji jonów, wykorzystując metodę mikroanalizy rentgenowskiej EPMA (*Electron Probe Microanalysis*). Badania potwierdziły, że metoda elektroakustyczna może być przydatnym narzędziem do analizy migracji jonów z elektrod do próbki [43].

W 2003 roku Maeno przedstawił konstrukcję przenośną układu PEA [30]. Konstrukcja podobna jest do konwencjonalnego układu PEA, jednakże wymagała zaprojektowania i zbudowania nowego układu generatora impulsów elektrycznych, który w tym przypadku generuje sygnał typu skok jednostkowy. Zastosowanie takiego

wymuszenia pozwala na uniknięcie konieczności wykonania operacji dekonwolucji sygnału obserwowanego na przenośnym oscyloskopie. Zastosowany czujnik z PVDF o grubości 9 μm zamienia sygnał akustyczny na napięciowy, a obraz rejestrowany na oscyloskopie jest proporcjonalny do rozkładu ładunku przestrzennego, który wymaga jedynie kalibracji.

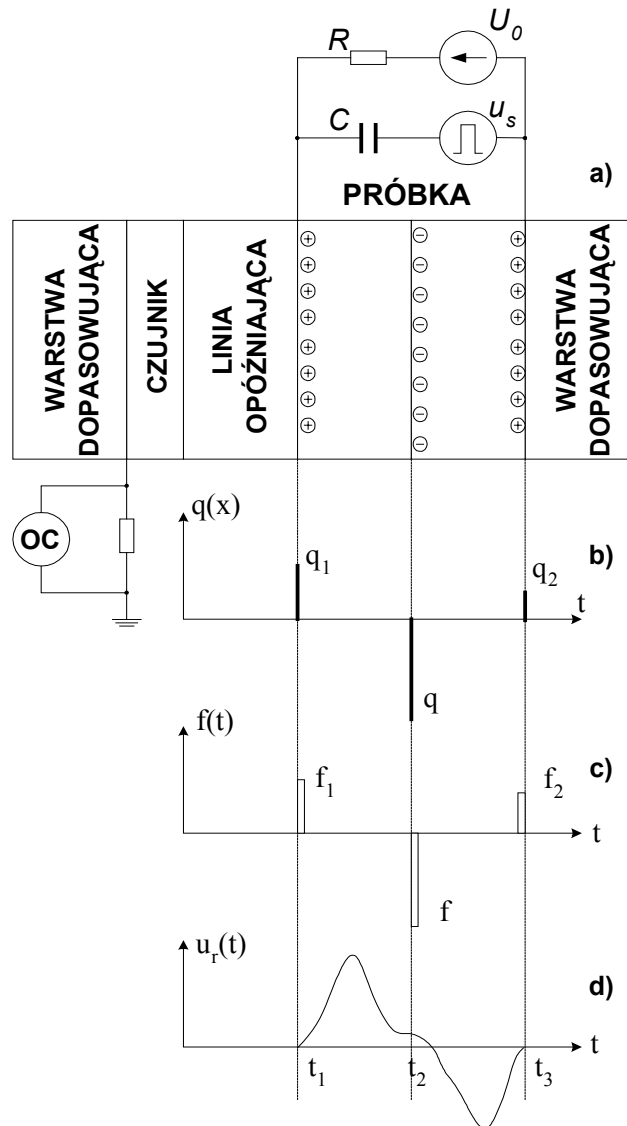
Ponieważ rozkłady ładunku przestrzennego zmieniają się w czasie, istnieje zatem konieczność obserwacji ich stanów przejściowych. W pracy [35] przedstawiono rozwinięcie metody PEA, w którym wykorzystano system z szybkim powtarzaniem impulsów wysokonapięciowych. System ten wykorzystano do obserwacji zmian rozkładu ładunku przestrzennego w trakcie badań zjawisk przedprzebieciowych. Badania wymagały dodatkowego użycia źródła napięcia w postaci generatora impulsów wysokonapięciowych (czas trwania impulsu od 5 do 300 ns, szybkość powtarzania impulsu 100kHz) oraz oscyloskopu cyfrowego o częstotliwości próbkowania 1 GSa/s i wielkości pamięci 1 MSA. Badania pozwoliły na określenie rozkładu ładunku przestrzennego w odstępach czasu co 10 μs przed, w trakcie i bezpośrednio po przebieciu polimerowej próbki LDPE. W konkluzji pracy autorzy sugerują, że w momencie przekroczenia przez napięcie na próbce wartości około 10 kV znacznie wzrasta wartość ładunku przy anodzie. Ujawnia się to w postaci obserwowanych zniekształceń w profilach rozkładu ładunku lub pola elektrycznego. Wielokrotne i powtarzane badania potwierdziły, że wzrost wartości ładunku dodatniego przy anodzie jest bezpośrednim sygnałem pojawiającego się po tym wzroście przebiecia. Wzrost ładunku dodatniego może być spowodowany wstrzykiwaniem elektronów z anody. Jednoczesne pomiary ładunku przestrzennego metodą PEA i konduktywności potwierdziły pierwsze wnioski Maeno. W pracy [42] zauważono, że wstrzykiwane ładunki dodatnie z anody przemieszczają się szybciej i głębiej w polach niższych niż w polach wysokich. Poza tym, względna głębokość wstrzykiwania ładunków przed przebieciem jest tym większa im mniejsze wartość podanego napięcia.

Drugim z powszechnie używanych wariantów metody EA jest **metoda elektrycznie stymulowanej fali akustycznej w wersji skokowej SEA**. Podsystem pomiaru SEA stanowi integralną część prezentowanej metody E-j a zatem logicznym wydaje się szczegółowe przedstawienie tej metody w odrębnym rozdziale.

5. Metoda elektrycznie stymulowanej fali akustycznej w wersji skokowej SEA (*Step Electroacoustic*)

5.1. Idea metody SEA

Schemat ideowy metody SEA przedstawiono na rysunku 5.1a.



Rys. 5.1. Schemat układu pomiarowego metody SEA.

Próbka złożona z dwóch płaskorównoległych folii dielektrycznych umieszczona jest pomiędzy dwoma elektrodami. Górną elektrodę stanowi przewodząca warstwa dopasowana akustycznie do badanej próbki. Drugą elektrodę stanowi aluminiowa elektroda, która pełni rolę linii opóźniającej, na końcu której zamocowany jest przetwornik

piezoelektryczny i warstwa absorpcyjna. Próbki badane są pod napięciem: stałym U_0 oraz skokowym u_s . Napięcie stałe U_0 jest podane do próbki przez wysokoomowy rezystor R , a napięcie impulsowe doprowadzone jest przez kondensator sprzęgający C . Wysoko napięciowy kondensator ceramiczny używany jest do odizolowania źródła napięcia stałego od generatora impulsowego a rezystor wysokoomowy zabezpiecza przed przejściem impulsu wzdłuż przewodu do zasilacza wysokiego napięcia i uszkodzeniem go [25].

Napięcie u_0 polaryzuje dodatkowo próbki a napięcie $u_s = U_{s0}1(t)$ wytwarza impulsowe pole elektryczne E_s oddziaływujące na ładunki rozłożone w próbce i na elektrodach (rys. 5.1b), przy czym $1(t)$ jest funkcją jednostkową [6, 31].

Pod jego wpływem wytwarzają się naprężenia perturbacyjne f (rys. 5.1c) i generowana jest fala akustyczna. Na drodze fali akustycznej umieszczony jest czujnik piezoelektryczny, który zamienia sygnał akustyczny na elektryczny. Napięcie generowane w czujniku (rys. 5.1d) jest rejestrowane za pomocą oscyloskopu cyfrowego LeCroy LT344 o paśmie przenoszenia 500 MHz i częstotliwości próbkowania 500 MSa/s.

5.2. Naprężenia perturbacyjne w dielektryku

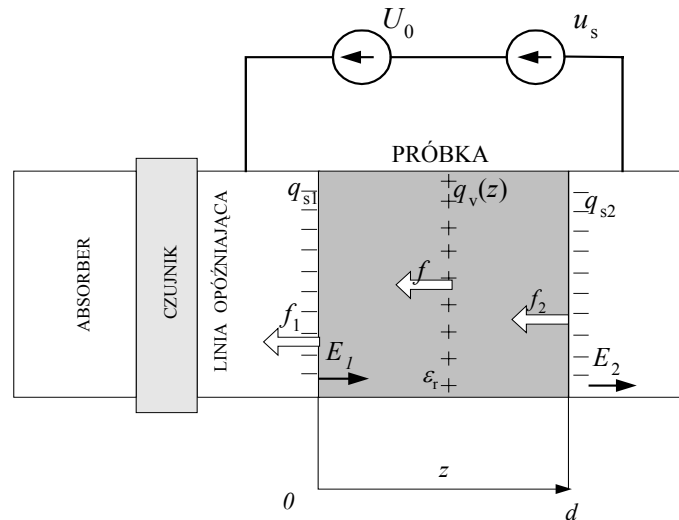
Naprężenia perturbacyjne wywołane oddziaływaniem napięcia skokowego dotyczą ładunków na elektrodach i zgromadzonych we wnętrzu dielektryka [17]. Naprężenia związane z elektrodami noszą nazwę ciśnienia elektrostatycznego.

Ciśnienia elektrostatyczne działające na powierzchnie metalowych elektrod zależą od natężeń pól przy elektrodach, są odpowiednio równe

$$f = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r [E_0 + E_s]^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_0^2 + \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s E_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s^2 \quad (5.1)$$

A ponieważ napięcie stałe nie wywołuje naprężeń perturbacyjnych, a zatem pierwszy element wyrażenia wyżej, można pominąć. Ciśnienie perturbacyjne można określić następująco

$$f = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s E_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s^2 = \left[E_0 + \frac{1}{2} E_s \right] \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s \quad (5.2)$$



Rys. 5.2. Ładunki elektryczne i ciśnienia perturbacyjne w próbce.

Rozważając próbkę dielektryczną umieszczoną w układzie pomiarowym (rys.5.2) z ładunkami swobodnymi o rozkładzie objętościowym $q_{vr}(z)$ ładunki indukowane na elektrodach pod działaniem napięcia stałego będą wynosić [19]

$$q_{s1} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_0}{d} - \int_0^d \left(1 - \frac{z}{d}\right) q_{vr}(z) dz \quad (5.3)$$

W przypadku drugiej elektrody

$$q_{s2} = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_0}{d} - \int_0^d \frac{z}{d} q_{vr}(z) dz \quad (5.4)$$

Jak widać ładunki na elektrodach nie zależą tylko od podanego stałego pola elektrycznego ale również zależą od rozkładu ładunku objętościowego. Natomiast stałe pole elektryczne indukuje ładunki elektryczne równe co do wielkości lecz przeciwnego znaku. W przypadku dielektryków o trwałej polaryzacji P_r należałoby uwzględnić wpływ ładunków polaryzacyjnych. Ładunki indukowane na elektrodach wyglądałyby następująco:

$$q_{s1} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_0}{d} - \int_0^d \left(1 - \frac{z}{d}\right) q_{vr}(z) dz + \frac{1}{d} \int_1^d P_r(z) dz \quad (5.5)$$

$$q_{s2} = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_0}{d} - \int_0^d \frac{z}{d} q_{vr}(z) dz - \frac{1}{d} \int_1^d P_r(z) dz \quad (5.6)$$

Składowe perturbacyjne ciśnienia elektrostatycznych związanych z poszczególnymi elektrodami są równe [17]:

$$f_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_{10} E_s + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s^2 = q_{s10} E_s + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s^2 \quad (5.7)$$

$$f_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_{20} E_s - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s^2 = q_{s20} E_s - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s^2 \quad (5.8)$$

gdzie q_{s1} , q_{s2} są to składowe ładunku powierzchniowego na elektrodach wynikające ze zgromadzonego ładunku przestrzennego w próbce i podanego stałego napięcia polaryzującego u_0 . Drugi czynnik we wzorach (5.7, 5.8) wynika wyłącznie z podanego napięcia skokowego u_s .

Ogólnie $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_s^2 \ll q_s E_s$ [17], zatem f_1 i f_2 w przybliżeniu można zapisać:

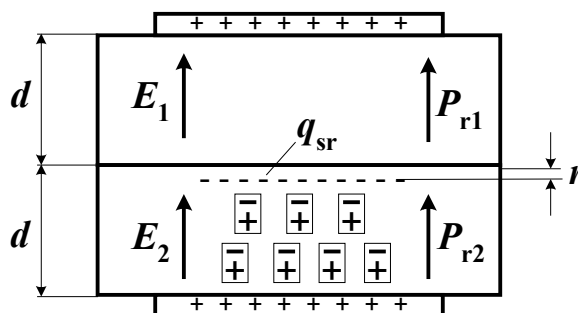
$$f_1 \approx q_{s1} E_s \quad (5.9)$$

$$f_2 \approx q_{s2} E_s \quad (5.10)$$

Wewnątrz próbki impulsowe pole elektryczne E_s działa na ładunki rozłożone wzdłuż grubości czego skutkiem są naprężenia perturbacyjne. Naprężenia związane z jednostkowym elementem grubości próbki Δz określa zależność.

$$f(x, t) = q_v(z) \cdot \Delta z \cdot E_s \quad (5.11)$$

gdzie $\Delta z = v \cdot \Delta t$ jest iloczynem prędkości fali akustycznej v biegnącej przez próbkę i czasem przejścia fali akustycznej przez Δt .



Rys. 5.3. Dwuwarstwowy układ dielektryku z ładunkiem elektrycznym q_{sr} .

Rozważając dwuwarstwowy układ dielektryka (rys. 5.3), w którym powierzchnia między warstwami jest naładowana ładunkiem powierzchniowym o gęstości q_{sr} (na

głębokości r od naelektryzowanej powierzchni) i indukcjach $D_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_1 + P_{r1}$, $D_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_2 + P_{r2}$, i przyjmując stałe wartości przenikalności elektrycznej, konduktywności i grubości obu warstw, naprężenia perturbacyjne działające na elektrody, można wyznaczyć z równań [88]:

$$f_1 = \frac{u_s}{2d} \left[\left(1 + \frac{2r}{d} \right) (q_{sr} + P_{r2} - P_{r1}) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{2U_0}{d} + \frac{u_s}{d} \right) \right] = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r u_s}{d} \left(E_{1q} + \frac{U_0}{d} + \frac{u_s}{2d} \right) \quad (5.12)$$

$$f_2 = \frac{u_s}{2d} \left[\left(1 - \frac{2r}{d} \right) (q_{sr} + P_{r2} - P_{r1}) - \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{2U_0}{d} + \frac{u_s}{d} \right) \right] = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r u_s}{d} \left(E_{2q} + \frac{U_0}{d} + \frac{u_s}{2d} \right) \quad (5.13)$$

gdzie E_{1q} i E_{2q} są składnikami natężeniami pola elektrycznego związanymi z ładunkiem międzyfazowym w górnej i dolnej warstwie dielektryku określonym na podstawie równań:

$$E_{1q} = \left(1 + \frac{2r}{d} \right) \frac{(q_{sr} + P_{r2} - P_{r1})}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (5.14)$$

$$E_{2q} = -\left(1 - \frac{2r}{d} \right) \frac{(q_{sr} + P_{r2} - P_{r1})}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (5.15)$$

W przypadku kiedy $u_s = -2U_0$ sygnał akustyczny generowany na elektrodach zależy jedynie od wewnętrznego ładunku w dwuwarstwowej próbce, a suma naprężeń perturbacyjnych działająca na elektrody wynosi

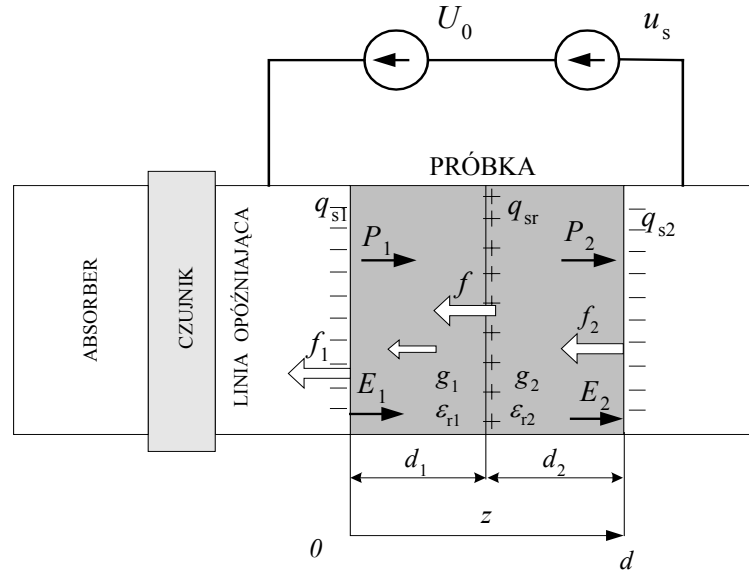
$$f_1 + f_2 = \frac{u_s}{d} (q_{sr} + P_{r2} - P_{r1}) \approx \frac{u_s}{d} q_{st} \quad (5.16)$$

gdzie q_{st} jest gęstością ładunku całkowitego wewnątrz próbki. Jak widać naprężenia perturbacyjne nie zależą od wartości stałego napięcia U_0 podanego na dwuwarstwową próbkę. Perturbacyjne naprężenia mechaniczne są także generowane na interfejsie między warstwami [32]. Naprężenia te opisuje równanie:

$$f = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r (E_1^2 - E_2^2)}{2} \quad (5.17)$$

Można wykazać, że ich wartość można określić z tego samego równania (5.16) [88]. Suma naprężeń działająca na elektrody i interfejs międzywarstwową jest równa zero.

Rozważania naprężeń perturbacyjny lecz bez uwzględnienia polaryzacji podjął Morshuis w pracy [34, 50], w której dokonuje analizy naprężeń perturbacyjnych w układzie dwuwarstwowej próbki o różnej przenikalności elektrycznej ($\epsilon_{r1} \neq \epsilon_{r2}$), pokazanej na rysunku 5.4.



Rys. 5.4. Ładunki elektryczne i ciśnienia perturbacyjne w dwuwarstwowej próbce dielektrycznej.

Naprężenia na elektrodach Morshuis przedstawił w następujący sposób.

$$f_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r1} \epsilon_{r2}^2}{(d_1 \epsilon_{r1} + d_2 \epsilon_{r2})} (U_0 + u_s)^2 \quad (5.18)$$

$$f_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r1}^2 \epsilon_{r2}}{(d_1 \epsilon_{r1} + d_2 \epsilon_{r2})} (U_0 + u_s)^2 \quad (5.19)$$

gdzie d_1 i d_2 odpowiednio grubości próbek.

W swoich rozważaniach Morshuis nie uwzględnił różnych konduktywności g_1 i g_2 warstw a przecież rozkłady pola elektrycznego odpowiednio w próbkach będą się różniły.

Analizując ładunki elektryczne i ciśnienia perturbacyjne w dwuwarstwowej próbce dielektrycznej przedstawione na rysunku (5.4), w przypadku podania napięcia stałego prąd płynący w obwodzie próbki można wyznaczyć z prawa Ohma

$$I = \frac{U_0}{R_1 + R_2} \quad (5.20)$$

gdzie R_1 i R_2 odpowiednio rezystancja próbki 1 i 2, a zatem można określić napięcia w pierwszej i w drugiej warstwie

$$U_{10} = R_1 I = \frac{R_1}{R_1 + R_2} U_0 \quad (5.21)$$

$$U_{20} = R_2 I = \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_0 \quad (5.22)$$

następnie należy określić pola elektryczne wynikające z tych napięć w pierwszej i drugiej warstwie. Są one odpowiednio równe

$$E_{10} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} \frac{U_0}{d_1} = \frac{\frac{d_1}{g_1 s}}{\frac{d_1}{g_1 s} + \frac{d_2}{g_2 s}} \frac{U_0}{d_1} = \frac{U_0}{d_1 + \frac{g_1}{g_2} d_2} \quad (5.23)$$

$$E_{20} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \frac{U_0}{d_2} = \frac{\frac{d_2}{g_2 s}}{\frac{d_1}{g_1 s} + \frac{d_2}{g_2 s}} \frac{U_0}{d_2} = \frac{U_0}{\frac{g_2}{g_1} d_1 + d_2} \quad (5.24)$$

Wykazano zatem, że konduktywność ma wpływ na wartości pola elektrycznego odpowiednio w pierwszej i w drugiej warstwie.

W przypadku pola impulsowego indukcję określono z wyrażenia

$$D_s = \varepsilon_0 \varepsilon_{r1} E_{1s} = \varepsilon_0 \varepsilon_{r2} E_{2s} \quad (5.25)$$

Pojemność zastępcza układu w tym przypadku wynosi

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = \frac{D_s s}{u_s} = \frac{\frac{\varepsilon_0^2 \varepsilon_{r1} \varepsilon_{r2} s^2}{d_1 d_2}}{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r1} s}{d_1} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r2} s}{d_2}} \quad (5.26)$$

Można wyznaczyć indukcję elektryczną z powyższego równania

$$D_s = \frac{u_s \varepsilon_0 \varepsilon_{r1} \varepsilon_{r2}}{\varepsilon_{r1} d_2 + \varepsilon_{r2} d_1} \quad (5.27)$$

Z równania indukcji wyznaczono odpowiednio impulsowe pole elektryczne w dwóch warstwach

$$E_{1s} = \frac{D_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r1}} \quad (5.28)$$

$$E_{2s} = \frac{D_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r2}} \quad (5.29)$$

Z równania (5.7) i (5.8) wiadomo, że naprężenia na elektrodach są równe

$$f_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_1^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r [E_{10} + E_{1s}]^2 \quad (5.30)$$

$$f_2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_2^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r [E_{20} - E_{2s}]^2 \quad (5.31)$$

Naprężenia perturbacyjne na interfacie w środku będą odpowiednio równe

$$f = \frac{1}{2} q_{s0} (E_{1p} + E_{2p}) \quad (5.32)$$

Z przedstawionych rozważań, ciśnienia perturbacyjne (równania 5.30- 5.32) są zależne zarówno od ε_{r1} , ε_{r2} jak i od g_1 i g_2 a nie jak twierdzi Morshius [34, 50] tylko od ε_{r1} i ε_{r2} .

5.3. Generacja fal akustycznych

Siły działające na ładunki elektryczne wywołane naprężeniami perturbacyjnymi przenoszone są jako fale odkształcenia mechanicznego $S(z,t)$ lub fale ciśnienia $p(z,t)$. Odkształcenie jest równe zmianie liniowych wymiarów próbki u na elementarnym odcinku długości, wyrażone jest zależnością:

$$S(z,t) = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{[u(z + \Delta z, t) - u(z)]}{\Delta z} = \frac{\partial u}{\partial z} \quad (5.33)$$

Jednowymiarowe odkształcenie jest związane z lokalnym ciśnieniem p zależnością:

$$S = \chi p \quad (5.34)$$

w którym:

$$\chi = -\frac{1}{\rho_0 v^2} \quad (5.35)$$

(ρ_0 - gęstość materiału, v - prędkość dźwięku) co prowadzi do związku [31]:

$$S = -\frac{P}{\rho_0 v^2} \quad (5.36)$$

Pod wpływem pola elektrycznego następuje zmiana gęstości sił mechanicznych $F_{vp}(z,t)$ i masa o objętości $A dz$ przemieszcza się z prędkością $\frac{\partial u}{\partial t}$, gdzie A jest powierzchnią.

Gęstość tej siły, która jest zależna od czasu, wynika z oddziaływania impulsowego pola elektrycznego $E_s(t)$ na rozkład ładunku przestrzennego $q_v(z)$, zgodnie z zależnością na siłę:

$$F_{vp}(z,t) = q_v(z)E_s(t) \quad (5.37)$$

Powstaje fala odkształceń mechanicznych, którą można wyznaczyć z równania Newtona [39]:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{F_{vp}(z,t)}{\rho_0} \quad (5.38)$$

Źródłem fal są przestrzenne nierównowagowe siły mechaniczne, generowane elektrycznie. Przed podaniem napięcia impulsowego układ był w równowadze, przy zerowych warunkach początkowych dla przemieszczenia masy $u(z,t=0_-) = 0$ i jej prędkości $\partial u(z,t=0_-)/\partial t$. W zależności od rodzaju wymuszenia napięciowego rozwiązanie powyższego równania daje wynik [40]:

- dla wymuszenia impulsowego

$$S_-(0,t) = -\frac{u_p \Delta t}{2\rho_0 v d} q_v(z)_{z=vt}, \quad 0 \leq z \leq d \quad (5.39)$$

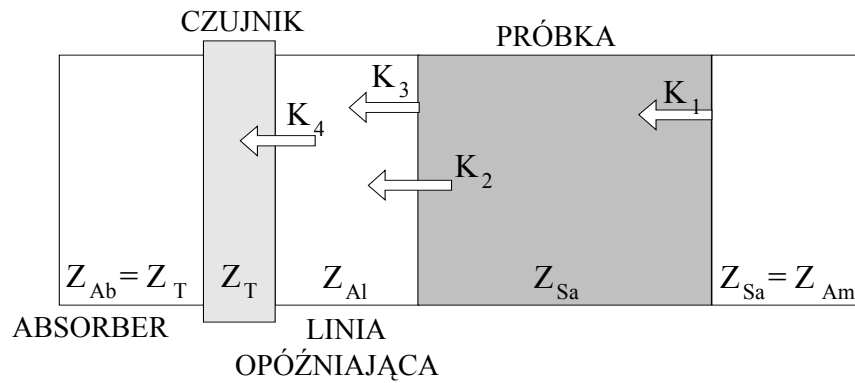
- dla wymuszenia skokowego

$$S_-(0,t) = -\frac{u_p \Delta t}{2\rho_0 v d} \int_0^t q_v(z)_{z=vt} d\tau, \quad 0 \leq z \leq d \quad (5.40)$$

$S_-(0,t)$ jest odkształceniem na brzegu próbki. Z wyrażenia (5.39) wynika, że w przypadku wymuszenia impulsowego odkształcenie na brzegu próbki jest proporcjonalne do rozkładu ładunku przestrzennego [44], a w przypadku wymuszenia skokowego sygnał wyjściowy proporcjonalny jest do rozkładu pola elektrycznego (wyrażenie (5.40)).

5.4. Propagacja fal akustycznych

Wytworzone w próbce dielektrycznej fale akustyczne biegną w kierunku czujnika przez różne środowiska, ulegając po drodze odbiciu i tłumieniu. Każda warstwa w układzie pomiarowym ma dokładnie określoną impedancję akustyczną Z_x . W przypadku niedopasowania impedancji na sąsiadujących ze sobą elementach następują odbicia fal. Model akustyczny układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 5.5, w którym Z_x jest impedancją danego ośrodka, a K_x jest współczynnikiem transmisyjnym.



Rys. 5.5. Akustyczny opis układu pomiarowego.

Fala akustyczna dochodząca do czujnika, pochodząca od ładunków na elektrodzie górnej i dolnej jest określona zależnością f_{1T} i f_{2T} , a od ładunków w całej objętości f_{3T}

$$f_{1T} = K_1 K_2 K_4 f_1 \quad (5.41)$$

$$f_{2T} = K_3 K_4 f_2 \quad (5.42)$$

$$f_{3T} = \frac{1}{2} K_2 K_4 f_3 \quad (5.43)$$

gdzie:

$$K_1 = \frac{Z_{Sa}}{Z_{Sa} + Z_{Am}} \quad (5.44)$$

$$K_2 = \frac{2Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{Sa}} \quad (5.45)$$

$$K_3 = \frac{Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{Sa}} \quad (5.46)$$

$$K_4 = \frac{2Z_T}{Z_{Al} + Z_T} \quad (5.47)$$

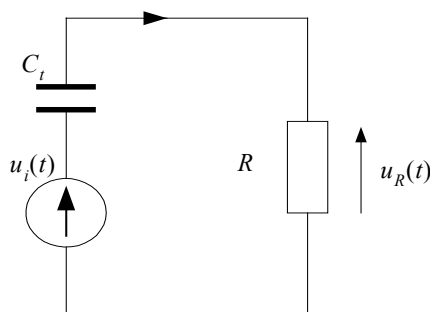
Dla zapewnienia równej wagi sygnałów pochodzących z różnych miejsc musi być spełniony warunek

$$K_1 K_2 K_4 = K_3 K_4 = \frac{1}{2} K_2 K_4 \quad (5.48)$$

Czujnik akustyczny umiejscowiony na końcu toru pomiarowego zbiera sygnały, które docierają do czujnika z pewnym opóźnieniem wynikającym z długości linii opóźniającej. Konieczność stosowania linii opóźniającej spowodowana jest eliminacją zakłóceń elektromagnetycznych wynikających z przyłożonego impulsu.

5.5. Pomiar sygnałów

Sygnał akustyczny odbierany przez przetwornik piezoelektryczny zamieniany jest na sygnał napięciowy. Sygnał ten mierzono za pomocą oscyloskopu i uśredniano przy użyciu funkcji 16 kolejnych uśrednień. Uproszczony schemat zastępczy czujnika pomiarowego, przedstawiony na rysunku 5.6, zawiera źródło napięcia u_i , pojemność czujnika C_t i oporność falową R przewodu koncentrycznego łączącego czujnik z oscyloskopem. Impedancja przewodu koncentrycznego (50Ω) jest dopasowana do 50Ω wejścia oscyloskopu. W przypadku niedopasowania następuje odkształcenie sygnału przez odbicia sygnału.



Rys. 5.6. Schemat zastępczy czujnika piezoelektrycznego obciążonego impedancją falową kabla koncentrycznego $R = 50 \Omega$, C_t - pojemność elektryczna przetwornika, u_i - napięcie stanu jałowego generowanego przez falę odkształcenia w przetworniku.

Sygnal generowany przez przetwornik $u_i(t)$ można powiązać z sygnałem mierzonym $u_R(t)$ następującą zależnością [22]:

$$u_i(t) = u_R(t) + \frac{1}{RC_t} \int u_R(t) dt \quad (5.49)$$

Według [40], w przypadku zastosowania czujnika cienkiego (kilku mikrometrowego), i przy wymuszeniu impulsowym sygnał $u_i(t)$ zawiera informację o ładunku zgromadzonym w próbce, zależność tę określa równanie.

$$u_i(t) = \frac{e_{33} u_p \Delta t l}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho_0 v d} q_v \quad (5.50)$$

gdzie e_{33} - grubościowy współczynnik piezoelektryczny, l - grubość czujnika, Δt - czas trwania impulsu, ρ_0 - gęstość materiału, v - prędkość fali w dielektryku, d - grubość próbki.

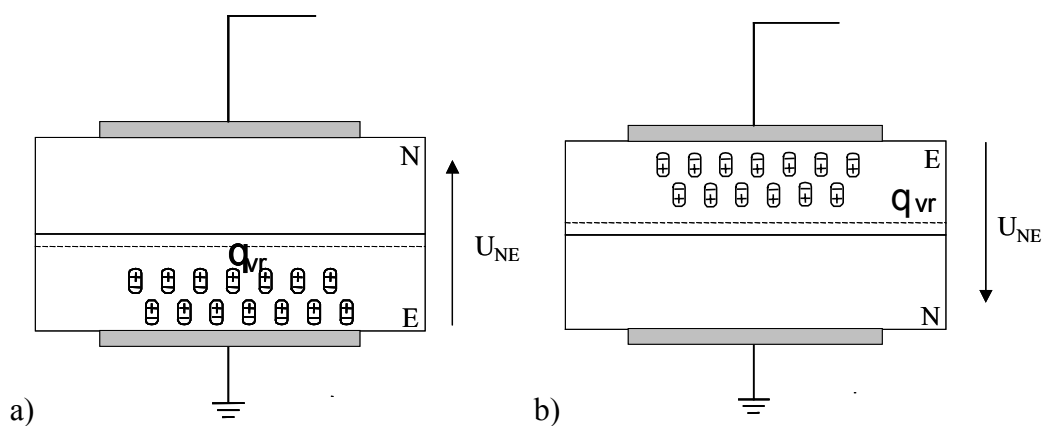
Po scałkowaniu wyrażenia (5.50) sygnał proporcjonalny jest do rozkładu pola elektrycznego, natomiast podwójne scałkowanie sygnału jest proporcjonalne do rozkładu potencjału.

5.6. Metoda SEA z procedurą odwracania próbek

W praktyce pomiarowej występują problemy na skutek odbicia, tłumienia, dyspersji fali akustycznej, a nawet tzw. zwisu¹ sygnału rejestrowanego przez oscyloskop. W celu eliminacji niepożądanych czynników, wpływających na dokładność pomiaru, zaproponowano procedurę odwracania próbek, którą konsekwentnie realizowano w tej pracy.

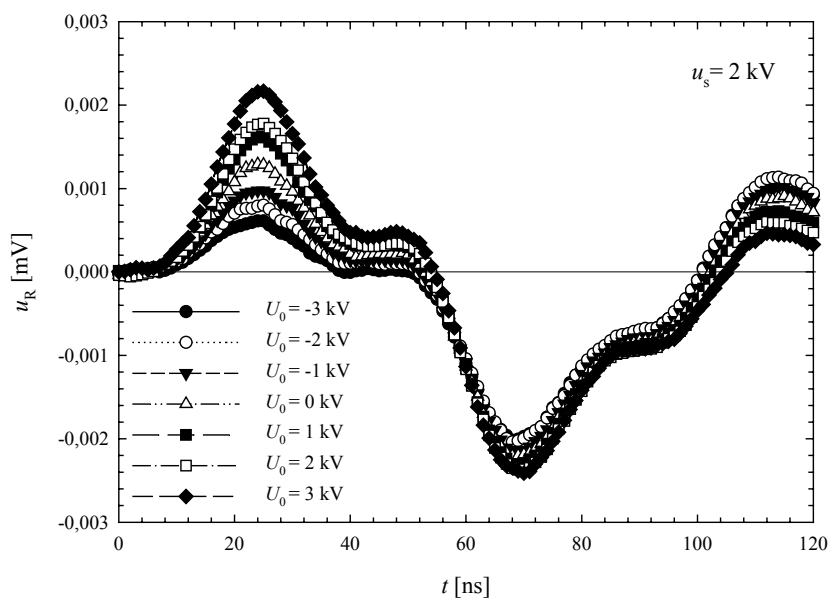
Dla zilustrowania tej procedury przeprowadzono pomiar na dwuwarstwowej próbce elektretowej z politetrafluoroetylenem (PTFE) w postaci folii o grubości 50 μm . Tylko jedna z warstw była elektryzowana ulotem z elektrody wysokonapięciowej przy napięciu o wartości -16 kV i przy odległości elektroda wysokonapięciowa- próbka 25 mm. Każda para próbek była badana dwukrotnie, w praktyce procedura ta polega na odwróceniu pary próbek w drugim etapie pomiaru i jednoczesnej zmianie polaryzacji napięcia u_s i U_0 ale przy zachowaniu niezmiennego napięcia na próbce U_{NE} [14]. Ideę tej procedury zilustrowano na rysunku 5.7.

¹ Zwis- pochylenie grzbietu impulsu wypukłe lub wklęsłe [94].

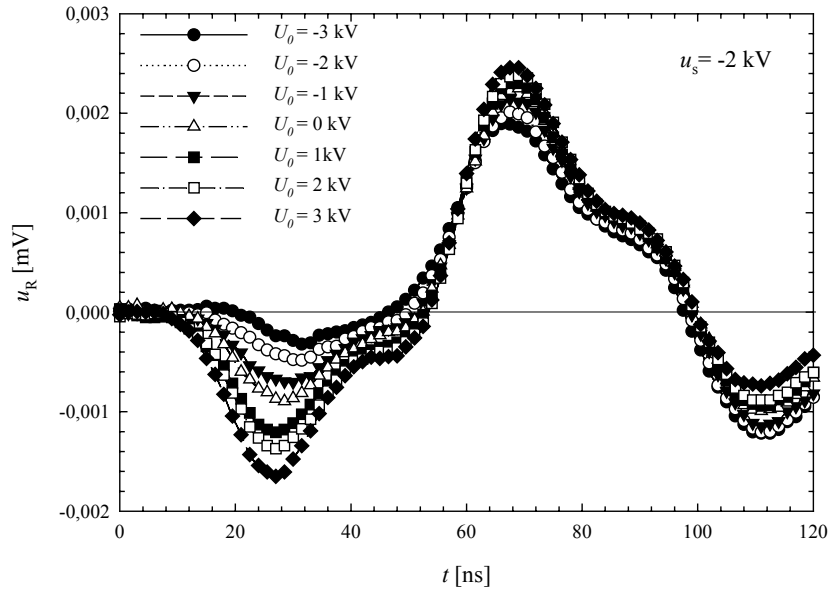


Rys. 5.7. Położenie i polaryzacja próbek przy pomiarach rozkładu ładunku za pomocą metody SEA. a) pomiar z jednej strony, b) pomiar po odwróceniu próbki.

Napięcie polaryzujące U_0 było zmieniane w granicach od -3 kV do 3 kV, a napięcie skokowe u_s w pierwszym etapie pomiaru wynosiło -2 kV, a w drugim 2 kV. Zabieg ten sprawił, że na próbki podawano takie same przebiegi napięciowe. Przedmiotem dalszej analizy numerycznej były uśrednione sygnały wyznaczone z pierwszego i drugiego pomiaru, według procedury podanej w pracy [90].

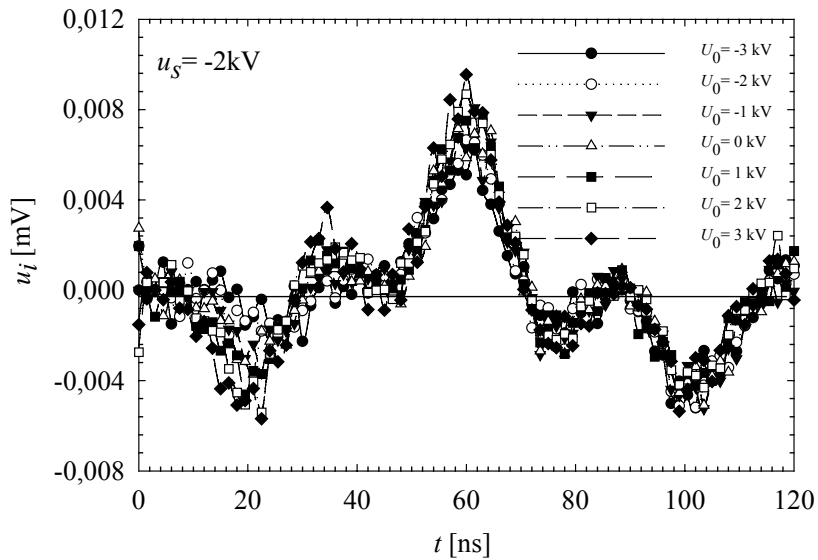


Rys. 5.8. Napięcie $u_R(t)$ dla próbek PTFE $50 \mu\text{m}$. Pomiar z jednej strony próbki.

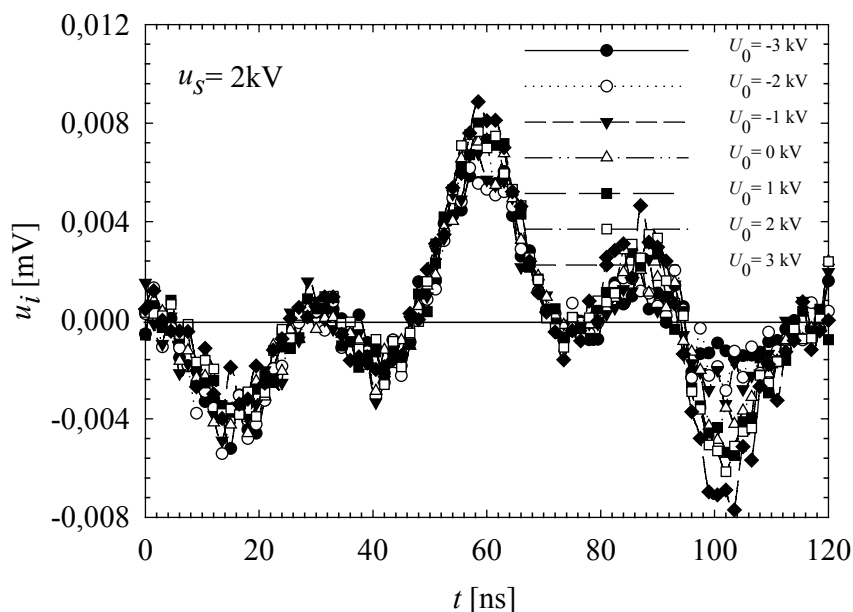


Rys. 5.9. Napięcie $u_R(t)$ dla próbek PTFE 50 μm . Pomiar po odwróceniu próbki.

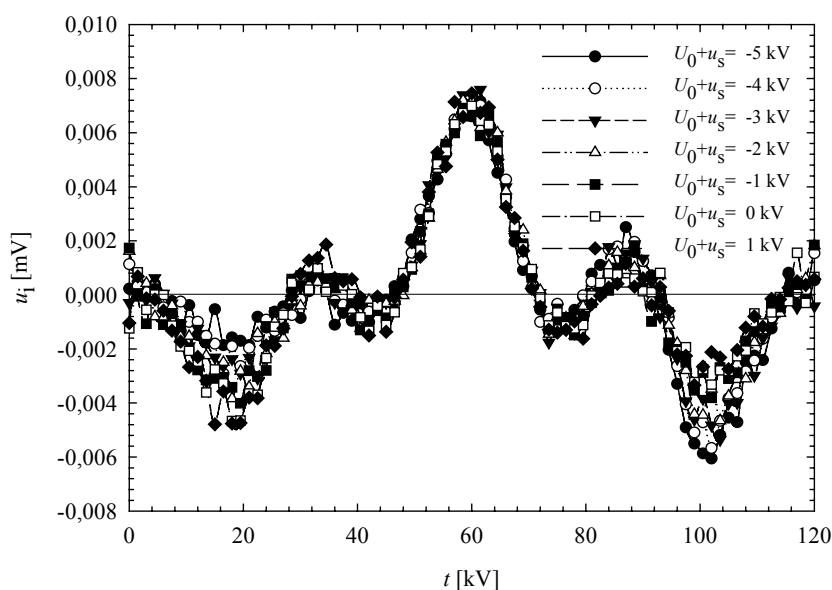
Uzyskane sygnały $u_t(t)$, zarejestrowane za pomocą oscyloskopu, przedstawia rysunek 5.8 i 5.9. Po przekształceniu tych sygnałów zgodnie z równaniem (5.49) uzyskuje się napięcie biegu jałowego $u_i(t)$, pokazane na rysunku 5.10 i 5.11. Napięcia biegu jałowego uzyskane w pierwszej i drugiej fazie pomiaru są następnie uśredniane (rys. 5.12).



Rys. 5.10. Napięcie biegu jałowego $u_i(t)$ dla próbek PTFE 50 μm . Pomiar z jednej strony.



Rys. 5.11. Napięcie biegu jałowego $u_i(t)$ dla próbek PTFE 50 μm . Pomiar po odwróceniu próbki.

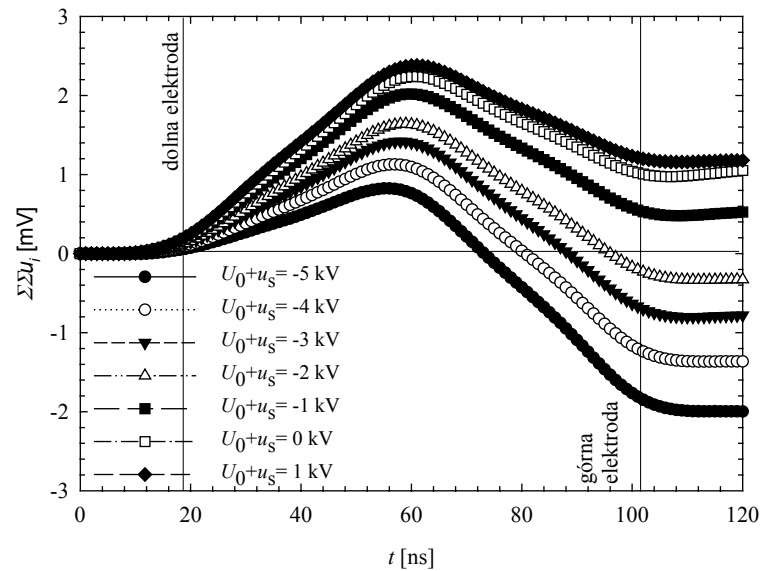


Rys.5.12. Uśrednione napięcie biegu jałowego $u_i(t)$ dla próbek PTFE 50 μm .

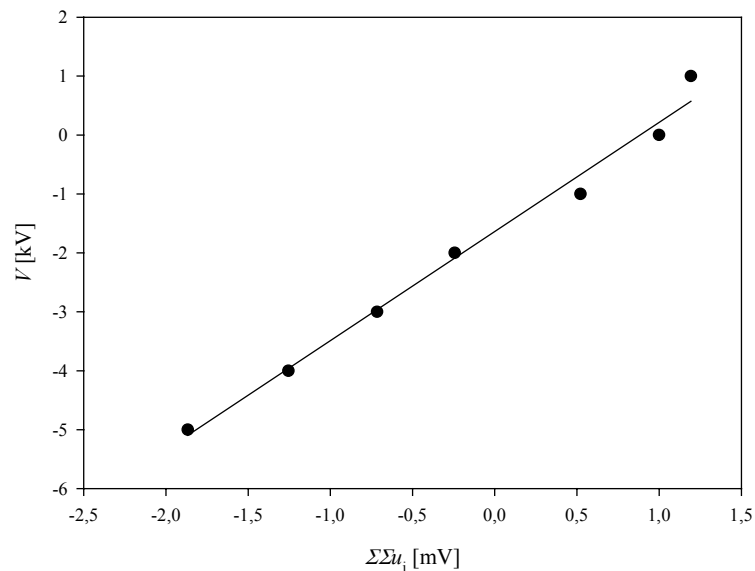
Uśrednione napięcie biegu jałowego jest proporcjonalne do rozkładu ładunku przestrzennego. Minima widoczne na rysunku 5.12 dla czasu 20 ns i 100 ns to profile ładunku na elektrodach. Można to stwierdzić na podstawie znajomości prędkości fali akustycznej w PTFE o wartości 1,48 $\mu\text{m}/\text{ns}$ [40] i grubości próbki 100 μm . Dla czasu 60 ns widoczne jest maksimum, które związane jest z ładunkiem wstrzykniętym podczas polaryzacji w jedną z analizowanych warstw PTFE. Dwukrotne scałkowanie przebiegów

z rys. 5.12 określa profile $\Sigma\Sigma u_i$ proporcjonalne do rozkładu potencjału, który prezentuje rysunek 5.13.

Z profilu rozkładu ładunku przestrzennego wiemy, które miejsca na osi czasu odpowiadają elektrodom. Znamy również napięcie podawane na próbki podczas pomiaru, a zatem na drugiej elektrodzie napięcie $U_0 + u_s$ musi zmieniać od -5 kV do 1 kV. Pozwala to na przeprowadzenie procedury skalowania, zilustrowanej na rysunku 5.14.

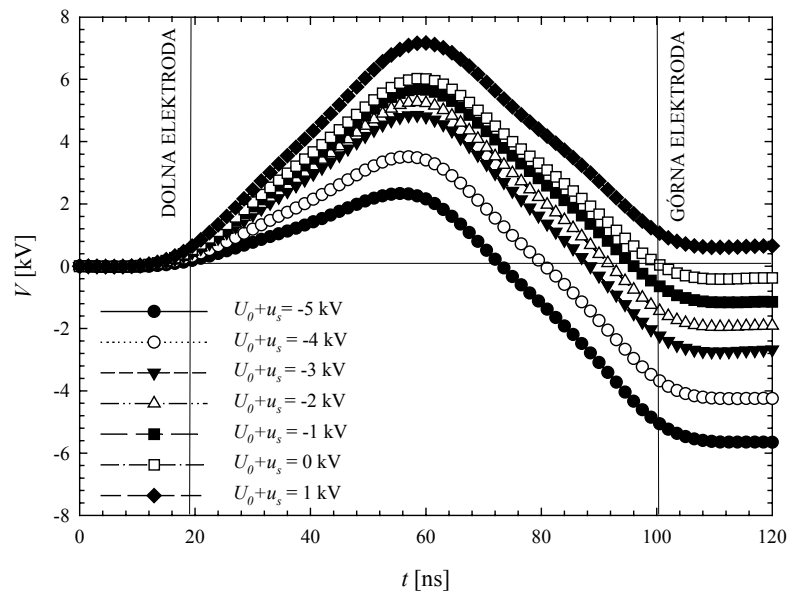


Rys. 5.13. Dwukrotnie skalkowane przebiegi $\Sigma\Sigma u_i$, odzwierciedlające rozkłady potencjału w próbkach PTFE.

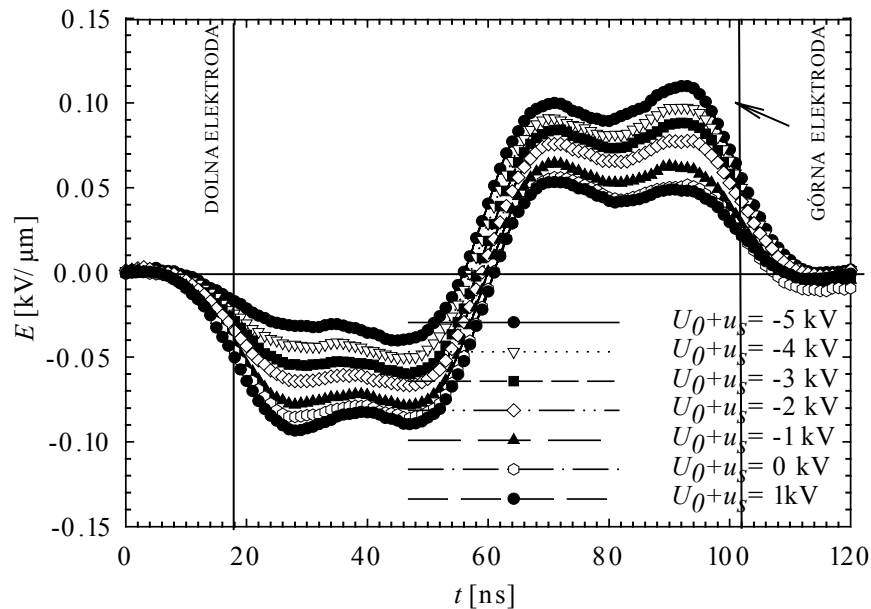


Rys. 5.14. Krzywa skalowania. Zależność $\Sigma\Sigma u_i$ od potencjału $V = U_0 + u_s$ górnej elektrody próbki.

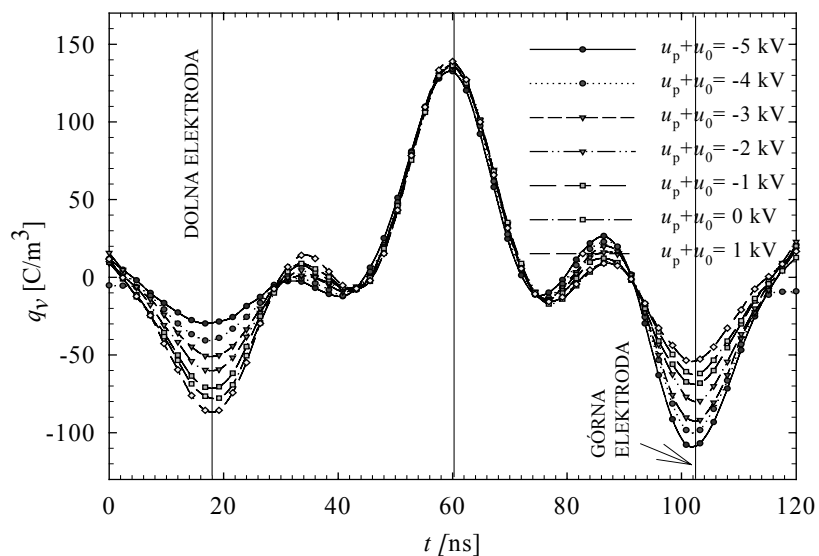
Na rysunku 5.14 wartości na osi rzędnych odpowiadają dwukrotnie scalkowanej wartości napięcia u_i z rys. 5.13 dla czasu odpowiadającego położeniu górnej elektrody, a wartości na osi odciętych wartości potencjału V na górnej elektrodzie. Pozwala to uzyskać współczynnik kalibracji, a następnie przekształcić profil $\Sigma \Sigma u_i$ na profil potencjału. Wykalibrowany w ten sposób profil potencjału wraz z zaznaczonym położeniem elektrod prezentuje rysunek 5.15.



Rys. 5.15. Rozkład potencjału w próbkach PTFE.



Rys. 5.16. Rozkład natężenia pola elektrycznego w próbkach PTFE.

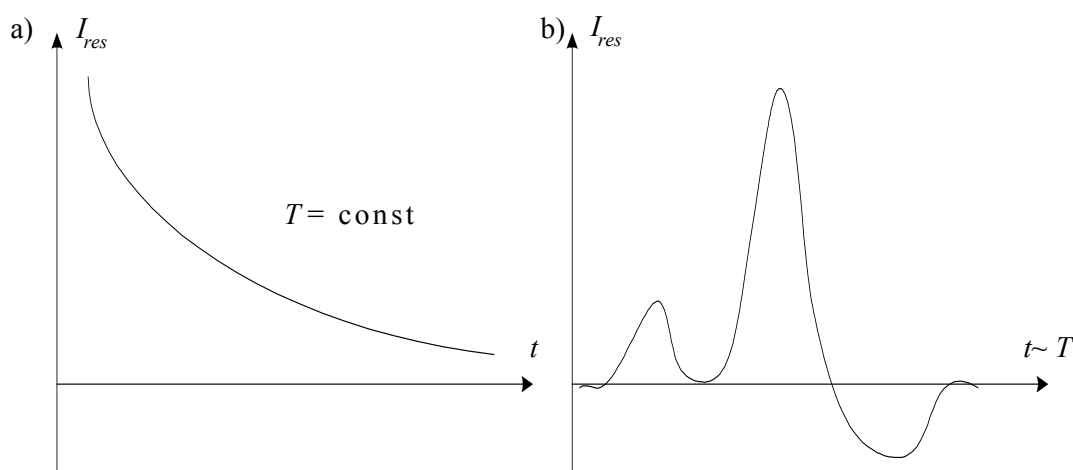


Rys. 5.17. Rozkład ładunku przestrzennego w próbkach PTFE.

Na podstawie przeskalowanego przebiegu potencjału wyznacza się rozkłady natężenia pola, określone zależnością $E = -dV/dz$ oraz profile ładunku przestrzennego z wyrażenia $q_v = \varepsilon_0 \varepsilon_r dE/dz$, w którym dz jest określone jako $dz = v dt$, gdzie v prędkość fali akustycznej w dielektryku. Przebiegi $E(t)$ oraz $q_v(t)$ pokazano odpowiednio na rysunkach 5.16 i 5.17. Przenikalność elektryczną względną ε_r dla PTFE przyjęto równą 2,1. Dwa skrajne, ujemne piki, widoczne na rysunku 5.17, odpowiadają ładunkom na elektrodzie dolnej i górnej (elektrody zaznaczono liniami i opisano). Wartości tych ładunków zależą od napięcia U_0 , co jest zgodne z równaniami (5.9) i (5.10). Natomiast pik środkowy zależy tylko od ładunku na interfazie i nie zależy od napięcia U_0 zgodnie z równaniem (5.11).

6. Metoda prądów termicznie stymulowanych (PTS).

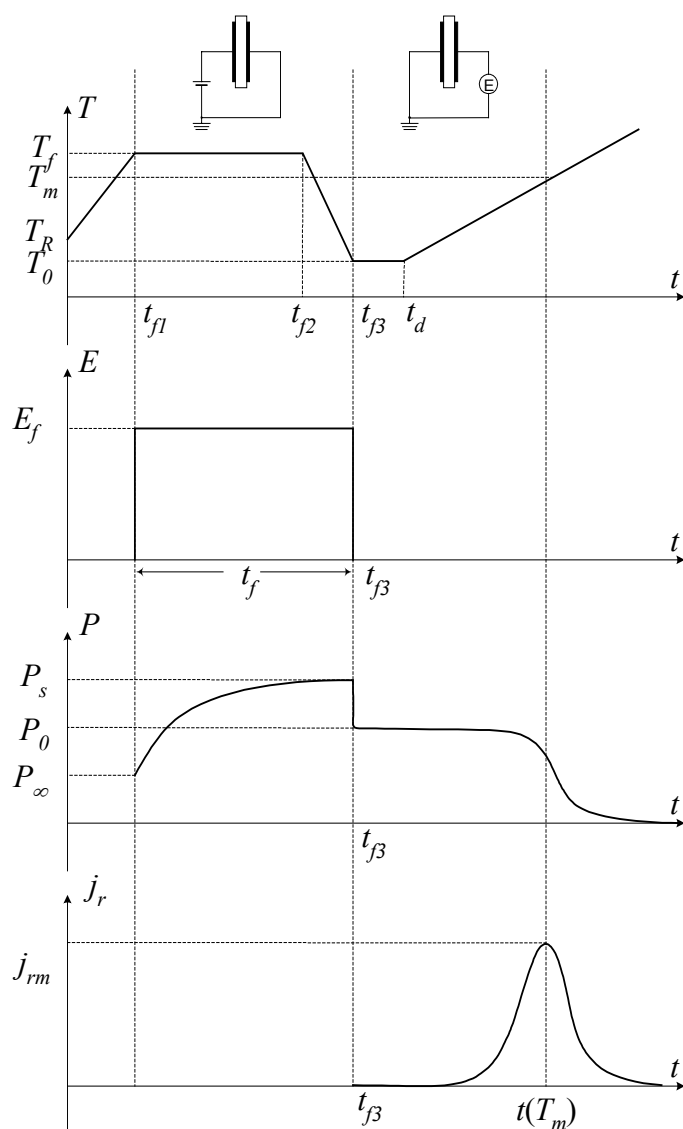
Wyróżnia się dwa podstawowe warianty rozładowania kondensatora. Jeden z nich to izotermiczny wariant rozładowania próbki dielektrycznej. Drugi wariant odbywa się w warunkach temperatury zmiennej w czasie nazywany- rozładowaniem termostymulowanym TSD (*Thermally Simulated Discharge Current*).



Rys. 6.1. Rozładowanie kondensatora: a) izotermiczne, b) termostymulowane.

W przypadku izotermicznego rozładowania próbki (rys. 6.1a), zależność jest monotonicznie malejącą funkcją czasu, a przebiegi te mogą jedynie różnić się szybkością zmniejszania prądu. Przebiegi prądu termicznie stymulowanego rozładowania wyglądają nieco inaczej ze względu na pojawiające się piki, lokalne maksima, które związane są z depolaryzacją różnych ładunków (rys. 6.1b). Analiza przebiegu $I_{res}(t)$ może dostarczyć informacji na temat mechanizmów polaryzacji, gromadzenia i zaniku ładunku, jak również struktury dielektryka [95]. Pozwala określić takie parametry jak koncentrację, czas relaksacji i energię aktywacji permanentnych dipoli, jak również parametry związane z pułapkowaniem ładunków, takie jak głębokość, koncentrację i przekrój czynny pułapki [81].

6.1 Idea metody TSD



Rys. 6.2. Ilustracja metody TSD

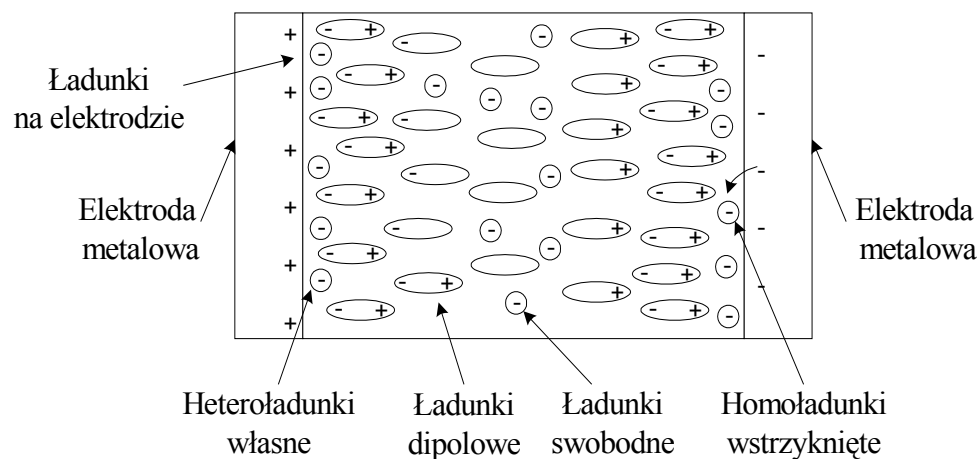
Ideę metody prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji (TSD) ilustruje rysunek 6.2. Próbkę z naniesionymi wcześniej metalizowanymi elektrodami umieszcza się w komorze grzejnej. W pierwszym etapie próbkę dielektryczną podgrzewa się do określonej temperatury T_f zwanej temperaturą polaryzacji. W momencie osiągnięcia temperatury T_f , włącza się napięcie polaryzujące U_f i następnie przez okres czasu t_f ($t_{f3} - t_{f2}$) polaryzuje się próbkę w stałym polu elektrycznym E_f określonym stałym napięciem polaryzującym U_f i grubością próbki d . Natężenie pola E_f powoduje orientację dipoli i przemieszczenie ładunków swobodnych. Czas t_f ustala się tak, aby próbkę spolaryzować

do nasycenia, natomiast jak twierdzi Hornsky [96] czas polaryzacji powinien być znacznie większy od czasu relaksacji $t_f > \tau$, gdzie τ określa się jako:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (6.1)$$

Temperaturę T_f ustala się w pobliżu temperatury przejścia materiału ze stanu szklistego w stan wysokoelastyczny T_g . Taka procedura wydatnie skraca czas polaryzacji próbki. W momencie uzyskania stanu nasycenia dielektryka w polu elektrycznym E_f poddaje się dielektryk schładzaniu do temperatury T_0 , również w polu elektrycznym E_f . W procesie tym większość dipoli i przesuniętych ładunków swobodnych zostaje „zamrażana” w swoich położeniach. W następnej fazie w czasie t_{f3} odłącza się źródło napięcia stałego, powodując natychmiastowy zanik polaryzacji elektronowej, atomowej względnie jonowej. Do czasu t_d dielektryk jest zwarty w celu eliminacji stanów przejściowych, a następnie podłącza się elektrometr, który w tym momencie umożliwia pomiar prądu w funkcji liniowo narastającej temperatury z określoną stałą narostu temperatury $b = \frac{dT}{dt}$.

W pierwszej fazie próbka dielektryczna jest ładowana i polaryzowana. Oprócz klasycznego termoelektrycznego sposobu polaryzowania dielektryka można go również spolaryzować go poprzez wyładowanie koronowego lub bombardowania wiązką elektronów [58]. Pod wpływem długotrwałego działania pola E_f następuje orientowanie dipoli i dryft wolnych nośników, co powoduje powstanie heteroładunków. Heteroładunki są ładunkami o znaku przeciwnym w stosunku do elektrody polaryzującej. Podane pole elektryczne może powodować także transfer ładunków z dielektryka do elektrody i na odwrót. Transfer ładunków, który nosi nazwę wstrzykiwania prowadzi do powstawania homoładunków. Homoładunki ulokowane są na powierzchni lub bezpośrednio pod nią i są tego samego znaku co napięcie podane na elektrodę [97]. W drugiej fazie ładunki zostają „zamrożone” w próbce, a taki stan może trwać bardzo długo - a w przypadku materiałów charakteryzującą się wysoką temperaturą T_g nawet kilka lat. Rysunek 6.3 ilustruje spolaryzowaną próbkę dielektryczną z ładunkami dipolowymi i swobodnymi własnymi oraz wstrzykniętymi, w tym heteroładunkiem, homoładunkiem oraz swobodnym ładunkiem wyindukowanym na elektrodach.



Rys. 6.3. Model spolaryzowanego dielektryka.

W miarę wzrostu temperatury dipole i ładunki zwiększają swoją ruchliwość. Dipole ulegają depolaryzacji, a ładunki swobodne dryfują w polu elektrycznym. Wskutek przewodnictwa elektrycznego zanikają. Z tymi procesami związane są zmiany ładunków swobodnych na elektrodach. Wskutek przejścia ładunków z jednej elektrody do drugiej, przepływają przez umieszczony na ich drodze elektrometr i są mierzone jako prąd TSD.

Równanie opisujące proces polaryzacji jest określone modelem Debay'a

$$\frac{dP(t,T)}{dt} + \frac{P(t,T)}{\tau[T(t)]} = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)_T \frac{E_p}{\tau[T(t)]} \quad (6.2)$$

gdzie $P(t,T)$ jest wolno reagującą częścią całkowitej polaryzacji, która jest budowana w czasie. $\tau[T(t)]$ jest czasem relaksacji, ε_s jest przenikalnością statyczną, a ε_∞ jest przenikalnością optyczną a w przypadku polimerów

$$\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)_T \cong \frac{Np^2}{3\varepsilon_0 kT} \quad (6.3)$$

gdzie N jest liczbą permanentnych dipoli w jednostce objętości, a parametr p ich momentem dipolowym [81].

6.2. Krzywe rozładowania termostymulowanego TSD

W procesie rozładowania termostymulowanego gęstość prądu płynącego między elektrodami w stanie zwarcia wyraża się zależnością:

$$j_r(t) = -\frac{dP[T,t]}{dt} \quad (6.4)$$

Dla pojedynczego procesu relaksacyjnego, w którym zmiana polaryzacji jest proporcjonalna do samej polaryzacji [81]

$$\frac{dP(t,T)}{dt} = -\frac{dP(T,t)}{\tau[T(t)]} \quad (6.5)$$

Rozwiązaniem tego równania jest

$$P(t,T) = P_0 \exp \left\{ -\int_{t_0}^t \frac{dt}{\tau[T(t)]} \right\} \quad (6.6)$$

w którym $P_0 = P(t_0)$ jest wartością polaryzacji na początku okresu podgrzewania próbki (rys. 6.2)

Podstawiając wyrażenie (6.5) do (6.4), otrzymuje się

$$j_r(t) = \frac{P(T,t)}{\tau[T,t]} \quad (6.7)$$

Kolejno podstawiając (6.6) do (6.7), daje równanie krzywej prądu rozładowania kondensatora, które z matematycznego punktu widzenia wyraża pochodzenie obserwowanych pików prądowych

$$j_r(t) = \frac{P_0}{\tau[T,t]} \exp \left\{ -\int_{t_0}^t \frac{dt}{\tau[T(t)]} \right\} \quad (6.8)$$

Znając przebieg temperatury w funkcji czasu $T = f(t)$, można na podstawie wyrażenia (6.7) otrzymać

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{j_r(T)} \quad (6.9)$$

ponieważ

$$P[T(t)] = \int_{t(T)}^{\infty} j_r(t) dt \quad (6.10)$$

to otrzymamy

$$\tau(t) = \frac{\int_{t(T)}^{\infty} j_r(t) dt}{j_r(t)} \quad (6.11)$$

Powyższa zależność umożliwiła określenie współczynników materiałowych. Uwzględniając podany przez Fröhlicha wzór na czas relaksacji

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (6.12)$$

gdzie W - energia aktywacji, a k stała Boltzmana ($k = 8,86 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{eV}}{\text{K}} \right]$).

Przyjmując stałą szybkość nagrzewania b

$$b = \frac{T - T_0}{t - t_0} = \text{const.} \quad (6.13)$$

otrzymuje się następujące wyrażenie na gęstość prądu TSD [99]

$$j_r(T) = \frac{P}{\tau_0} \exp\left\{ -\frac{W}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dT \right\} \quad (6.14)$$

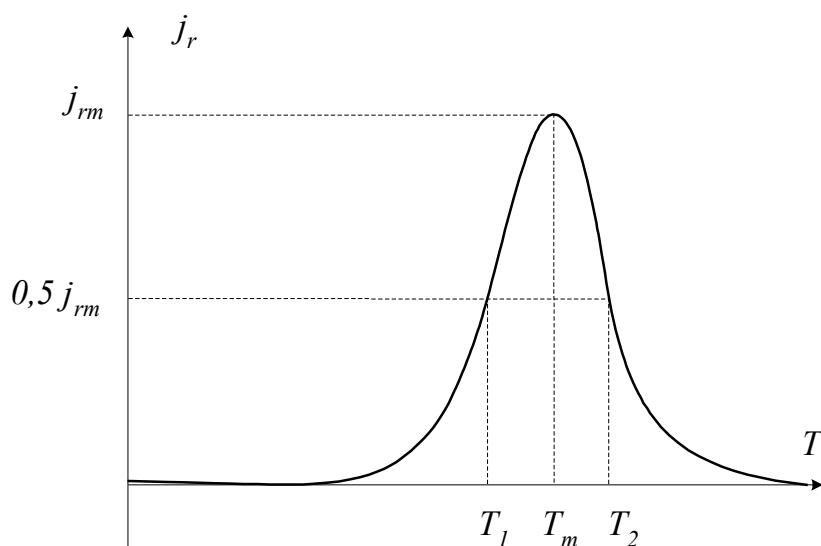
Po zróżniczkowaniu równania (6.14) i przyrównaniu $\frac{dj_r}{dt} = 0$, otrzymamy wyrażenie, które określa temperaturę T_m , przy której występuje maksimum prądu, skąd można obliczyć τ_0 znając oczywiście wartość energii aktywacji W

$$\tau_0 = \frac{kT_m^2}{bW \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right)} \quad (6.15)$$

6.3. Metody wyznaczania energii aktywacji.

6.3.1. Metoda trzech temperatur T_1 , T_2 i T_m .

Wartość energii aktywacji można określić kilkoma sposobami na podstawie charakterystyki $j_r(t) = f(T)$. Najprostszy z nich sprowadza się to do analizy trzech charakterystycznych temperatur na krzywej $j_r = f(T)$. Przykładową krzywą TSD ilustruje rysunek 6.4. Temperatura T_m odpowiada maksymalnej wartości prądu, natomiast pozostałe (T_1 i T_2) wyznacza się w połowie maksimum prądu odpowiednio od strony narostu i spadku tego prądu.



Rys. 6.4. Charakterystyczne temperatury pojedynczego pik.

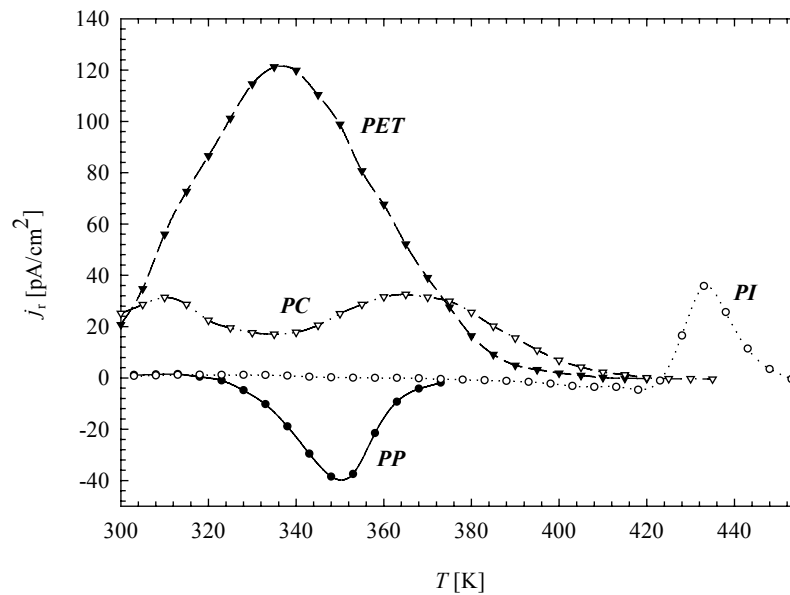
Poniżej przedstawiono wyrażenia określającą energię aktywacji W . W tym miejscu należy zaznaczyć, że poniższe wyrażenia wynikają z różnej aproksymacji wyrażenia (6.14) na gęstość prądu TSD.

Wzór wg Luścika
$$W_L = \frac{0,976kT_m^2}{T_2 - T_m} \quad (6.16)$$

Wzór wg Grossweinerja
$$W_G = \frac{1,4kT_m T_1}{T_m - T_1} \quad (6.17)$$

Wzór wg Chena
$$W_{Ch} = 2kT_m \left(\frac{1,26T_m}{T_2 - T_1} - 1 \right) \quad (6.18)$$

Wzór Halperina-Branera-Chena
$$W_{HBC} = \frac{1,25kT_m^2}{T_m - T_1} - 3,15kT_m \quad (6.19)$$



Rys. 6.5. Przykładowe przebiegi prądów TSD dla folii: polipropylenu (PP), politereftalanu etylenu (PET), poliimidu (PI) i poliwęglanu (PC).

Dla zilustrowania sposobu wyznaczenia energii aktywacji pokazano zmierzone przebiegi prądów TSD na próbkach PP, PET, PC i PI. Przebiegi tych prądów ilustruje rysunek 6.5. Oczywiście maksima pojawiające zależą od warunków polaryzacji. W tym przypadku próbki elektryzowano w następujący sposób:

PP- $T_f = 423$ K, $U_f = -16$ kV, $t = 1000$ s,

PET- $T_f = 293$ K, $U_f = 18$ kV, $t = 1000$ s,

PI- $T_f = 453$ K, $U_f = 14$ kV, $t = 1000$ s,

PC- $T_f = 373$ K, $U_f = 15$ kV, $t = 1000$ s,

gdzie: T_f – temperatura polaryzacji, U_f – napięcie polaryzacji, t – czas polaryzacji.

Na podstawie tych pomiarów dokonano obliczeń energii aktywacji zgodnie z wzorami zamieszczonymi powyżej a wyniki umieszczono w tabeli.

Tabela 1. Energie aktywacji dla poszczególnych materiałów dielektrycznych

	T_1 [K]	T_m [K]	T_2 [K]	W_L [eV]	W_G [eV]	W_{CH} [eV]	W_{HBC} [eV]
Poliwęglan (PC)	335	364	389	0,32	0,52	0,48	0,41
Politereftalan etylenu (PET)	312	336	360	0,41	0,54	0,47	0,43
Poliimid (PI)	426	434	442	2,04	2,87	2,55	2,49
Polipropylen (PP).	338	350	358	1,32	1,22	1,31	1,03

6.3.2. Metoda Garlicka – Gibsona

Drugi ze sposobów wyznaczenia energii aktywacji opiera się na metodzie Garlicka-Gibsona, a w szczególności wykorzystuje logarytmiczną zależność narostu prądu TSD od strony niskich temperatur, który można wyrazić zależnością

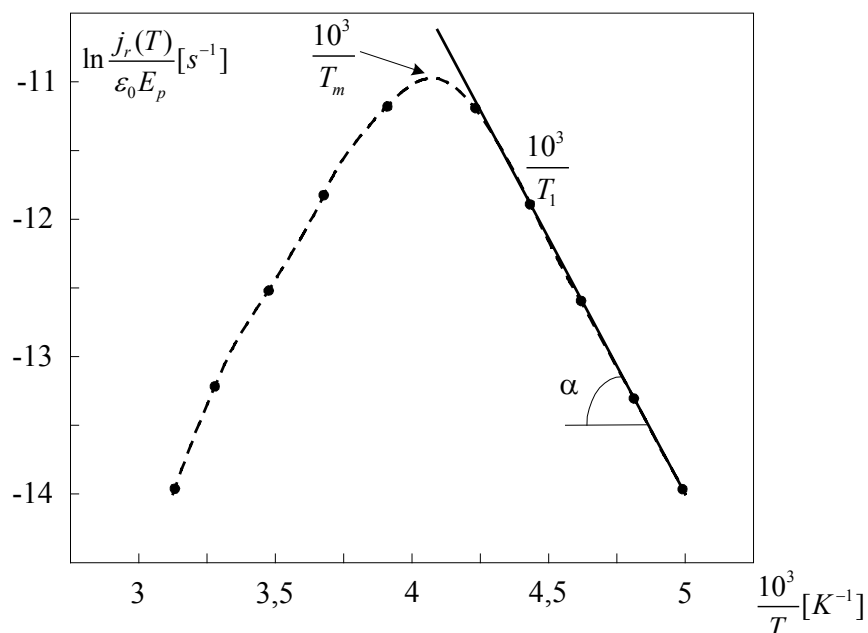
$$\ln j_r(T) = const - \frac{W}{kT} \quad (6.20)$$

W literaturze metodę Garlicka- Gibsona można znaleźć pod nazwą „początkowego wzrostu” (*initial rise*), gdyż w metodzie tej wykorzystuje się początkowy odcinek krzywej TSD do temperatury T_1 . W zakresie temperatur $T < T_1$ drugi człon wyrażenia (6.14) jest na tyle mały, że można go pominąć. W praktyce wykreśla się zależność $\ln \frac{j_r(T)}{\varepsilon_0 E_p}$ od $1/T$ lub $1000/T$. Przykładowy wykres Garlick- Gibsona przedstawiono na rysunku 6.6.

Z nachylenia krzywej $\ln \frac{j_r(T)}{\varepsilon_0 E_p}$ od $1000/T$ można łatwo określić energię aktywacji

i oblicza się ze wzoru

$$W = k \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (6.21)$$

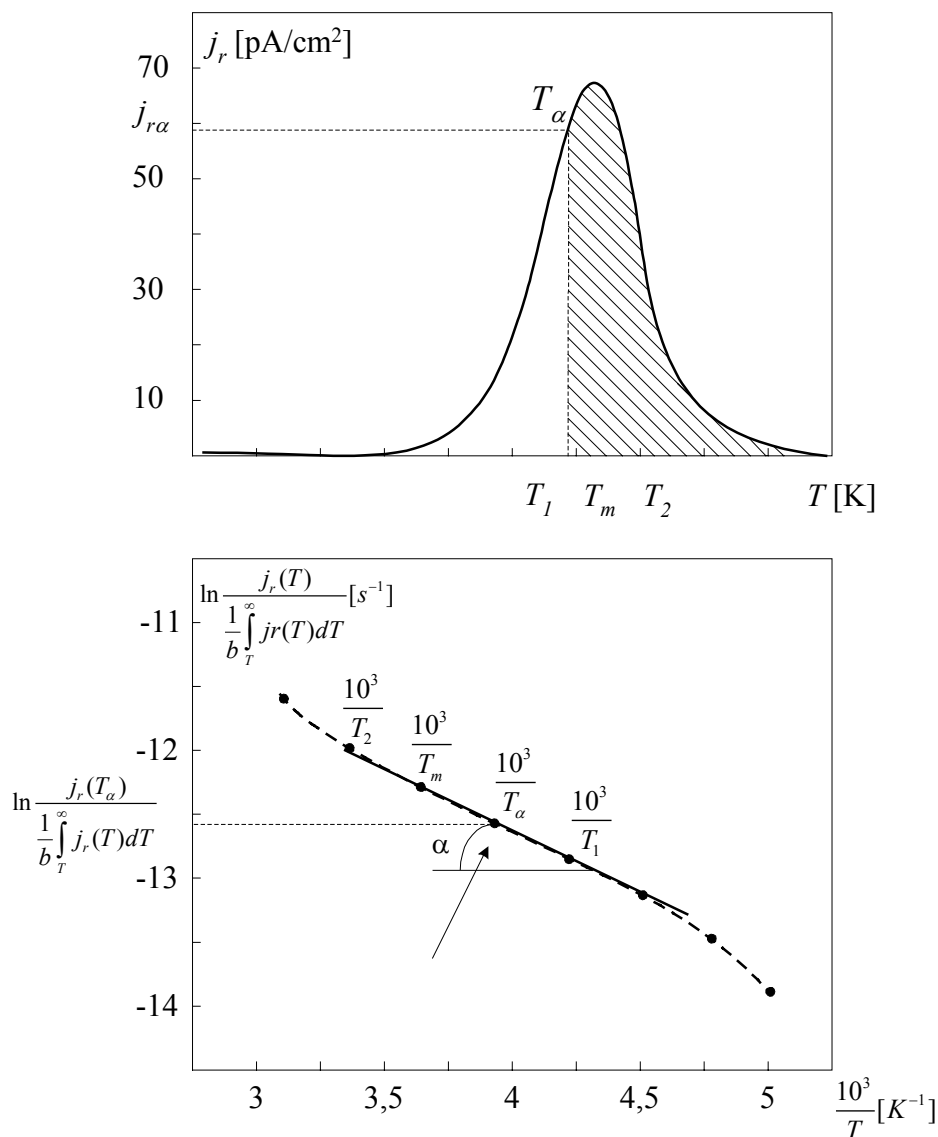


Rys. 6.6. Wykres Garlicka- Gibsona.

6.3.3. Metoda Bucciego, Fischiego i Guidiego (BFG)

Innym, choć podobnym, sposobem pozwalającym wyznaczyć energię aktywacji jest metoda Bucciego, Fischiego i Guidiego (BFG). W oparciu o przebieg $\ln(\tau)$ od $1/T$ lub $1000/T$ można z nachylenia takiej zależności określić energię aktywacji w sposób analogiczny jak w metodzie Garlicka- Gibsona. Ideę tej metody przedstawia rysunek 6.7.

Dla określonej temperatury T , z przebiegu prądu TSD, odczytuje się wartość prądu TSD, a następnie oblicza się wartości polaryzacji $P(T)$. Po wykonaniu operacji dzielenia $P(T)$ przez $j_r(T)$ (wzór 6.9 i 6.11) otrzymuje się wartość czasu relaksacji $\tau(T)$ dla tej określonej temperatury T . Następnie wykreśla się wykres $\ln \tau$ od $1/T$ lub $1000/T$, w praktyce wyznacza się charakterystykę $\ln \frac{1}{\tau} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ (rys. 6.7), nazywaną wykresem BFG, która powinna być, dla prostego procesu relaksacji, linią prostą. Energię aktywacji określa się z wyrażenia (6.21).



Rys. 6.7. Idea wyznaczenia energii aktywacji wg BFG.

Wyżej wymienione sposoby wyznaczenia energii aktywacji występują najczęściej w literaturze ze względu na ich prostotę. Innymi metodami, które można wykorzystać do wyznaczenia energii aktywacji mogą być: metoda Boothe'a i metoda Hoogenstraetena.

Metoda Boothe'a polega na analizie dwóch pików prądowych otrzymanych, osobno przy dwóch różnych szybkościach nagrzewania. W rezultacie otrzymuje się przesunięcia między lokalnymi maksimumami, z których to można wyznaczyć energię aktywacji.

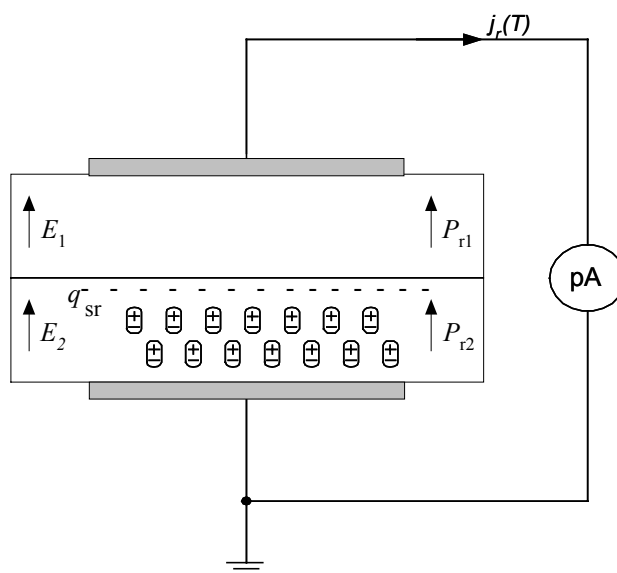
W metodzie Hoogenstraetena energię aktywacji określa się z wyrażenia (6.21), w tym przypadku z charakterystyki $\ln \frac{T_m^2}{b} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$.

7. Metoda E-j

Celem metody E-j jest rozdzielenie całkowitego ładunku w dielektryku na ładunki swobodne i polaryzacyjne. Metoda E-j polega na pomiarze rozkładu natężenia pola elektrycznego w trakcie termicznie stymulowanej depolaryzacji (TSD) próbek dielektrycznych. A zatem metoda E-j wykorzystuje informacje dostarczane z jednoczesnych pomiarów prądu termicznie stymulowanej depolaryzacji j_r (metoda TSD - *Thermo-Stimulated Depolarisation*), rozkładów pola elektrycznego za pomocą metody elektroakustycznej w wersji progowej (metoda SEA - *Step Electroacoustic*) oraz rezystywności próbki dielektrycznej. Szczegółowe informacje dotyczące metod SEA i TSD zawierają rozdziały 5 i 6. Natomiast pomiar zmian rezystancji próbki jest prowadzony w klasyczny sposób metodą elektrometryczną w układzie trójelektrodowym w funkcji temperatury badanej próbki [78].

7.1. Model analizowanej próbki

Do analizy zastosowano model dwuwarstwowej próbki dielektrycznej przedstawiony na rysunku 7.1.



Rys. 7.1. Analizowany model dwuwarstwowego dielektryku.

Układ złożony jest z dwóch jednakowych próbek dielektrycznych, na których naparowano elektrody metaliczne. Górna warstwa jest nieelektryzowana, natomiast dolna warstwa jest spolaryzowana np. ulotem. Ładunki naniesione ulotem penetrują do obszarów

przypowierzchniowych na pewną głębokość i traktowane są jako ładunek swobodny q_{sr} , który równy jest:

$$\operatorname{div}D = D_1 - D_2 = q_{sr} \quad (7.1)$$

Ładunki swobodne i zamrożona polaryzacja są źródłem pól elektrycznych E_1 i E_2 w pierwszej i drugiej warstwie. Równania materiałowe są odpowiednio równe:

$$D_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_1 + P_{r1} \quad (7.2)$$

$$D_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_2 + P_{r2} \quad (7.3)$$

gdzie P_{r1} jest wolnorelaksacyjną polaryzacją w górnej warstwie budowaną w trakcie nagrzewania a P_{r2} quasi zamrożoną polaryzacją w dolnej naładowanej próbce. Metoda SEA daje informacje o rozkładzie natężenia pola elektrycznego w obu warstwach. Pozwala to określić całkowitą gęstość ładunku na interfacie q_{st} .

$$q_{st} = q_{sr} + P_{r2} - P_{r1} = \varepsilon_0 \varepsilon_r (E_1 - E_2) \quad (7.4)$$

Gęstość prądu TSD mierzona jest w obwodzie zewnętrznym podczas nagrzewania próbki z prędkością $b = dT/dt$. Całkowity prąd płynący przez próbkę $j_t(t)$ nie zależy od współrzędnych przestrzennych i składa się z lokalnego prądu przesunięcia $j_d(x,t)$, lokalnego prądu depolaryzacji $j_p(x,t)$ i lokalnego prądu przewodzenia $j_c(x,t)$ [20]. Zależność przedstawiono poniżej.

$$j_r(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{dE(x,t)}{dt} + \frac{dP(x,t)}{dt} + g(T)E(x,t) \quad (7.5)$$

Znając rozkład natężenia pola elektrycznego, wynikający z pomiarów metodą SEA, oraz zależności konduktywności, można przekształcić wzór (7.5), aby określić lokalny prąd depolaryzacji:

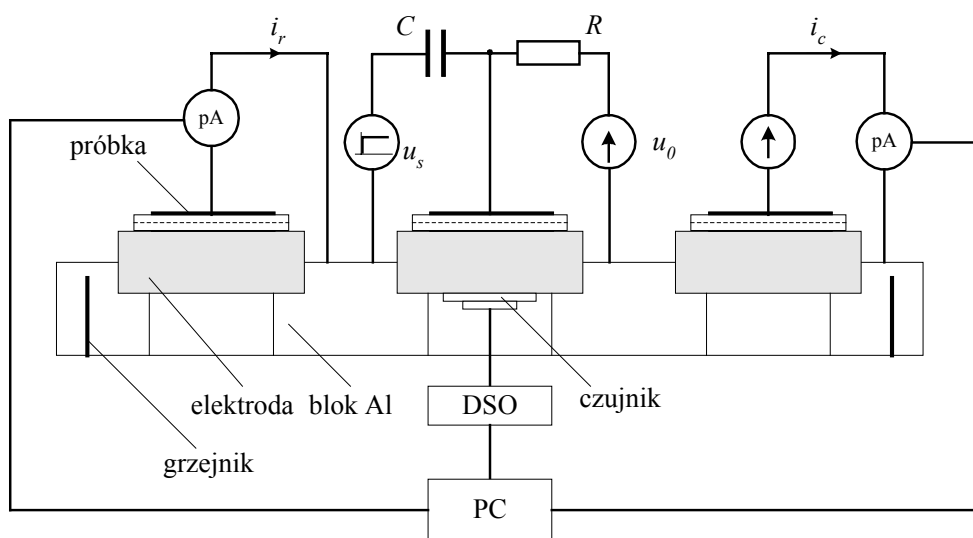
$$b \frac{dP(x,T(t))}{dT} = j_r(t) - b \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{dE(x,T(t))}{dT} - g(T)E(x,T(t)) \quad (7.6)$$

a następnie określić polaryzację wolnorelaksacyjną w obu warstwach próbki

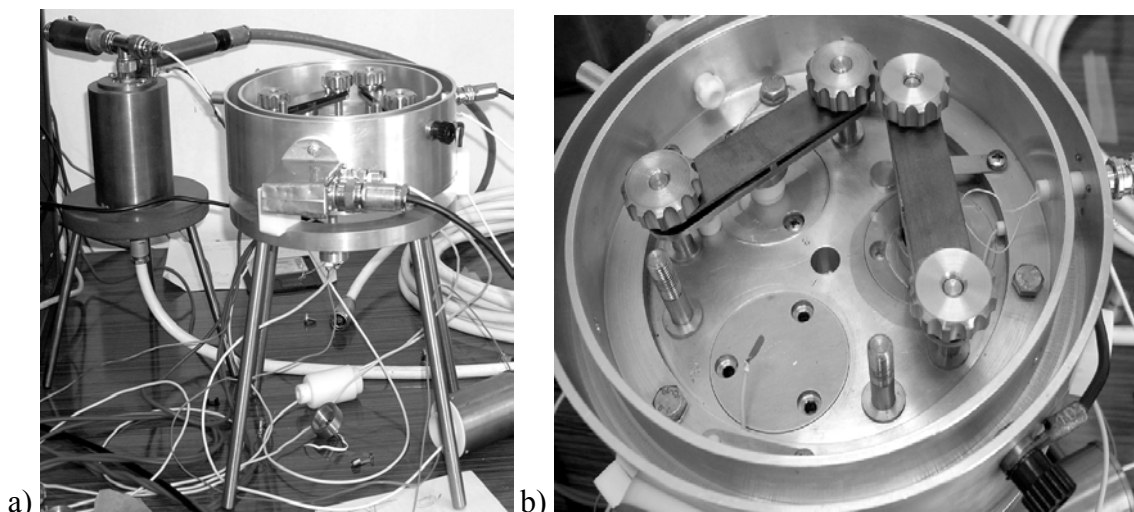
$$P_r(x, T(t)) = -\frac{1}{b} \int_T^{T_m} j_p(x, T(t)) dT \quad (7.7)$$

7.2. Układ pomiarowy

Układ pomiarowy pokazano na rysunku 7.2. Składa się on z trój elektrodowego systemu, który umożliwia przeprowadzenie jednocześnie pomiaru TSD, SEA i rezystancji dla trzech próbek. Próbki do pomiarów TSD i SEA były spolaryzowane w jednakowych warunkach. Próbka do pomiaru rezystywności nie była spolaryzowana. Komora grzejna przedstawiona jest na rysunku 7.3a. Próbki są dociskane sprężynami do dna komory (rys. 7.3b). Ogrzewanie próbek odbywa się przy pomocy elektrycznego grzejnika (o mocy ok. 2 kW), wbudowanego w podstawę komory. Do regulacji temperatury służy czujnik rezystancyjny typu PT-100. Układ regulacji umożliwiał liniowy narost temperatury 2 K/min. Pomiar i rejestracja tej temperatury jest wykonywana z dokładnością około 0,5 K, także za pomocą czujnika PT-100. W praktyce pomiary wykonywane są od temperatury pokojowej do 473 K.



Rys. 7.2. Schemat układu pomiarowego E-j.



Rys. 7.3. Komora pomiarowa E-j: a) z generatorem impulsów WN (w tle po lewej), b) wewnątrz komory z zamocowanymi próbkami folii kaptonowej.

Układ pomiarowy pozwala na badanie dielektrycznych próbek w zakresie temperatur od 173 do 473 K. Istnieje możliwość szybkiego schłodzenia komory parami ciekłego azotu przepływającymi przez kanały w ściankach komory. Po zamknięciu pokrywy komora pomiarowa tworzy klatkę Faradaya.

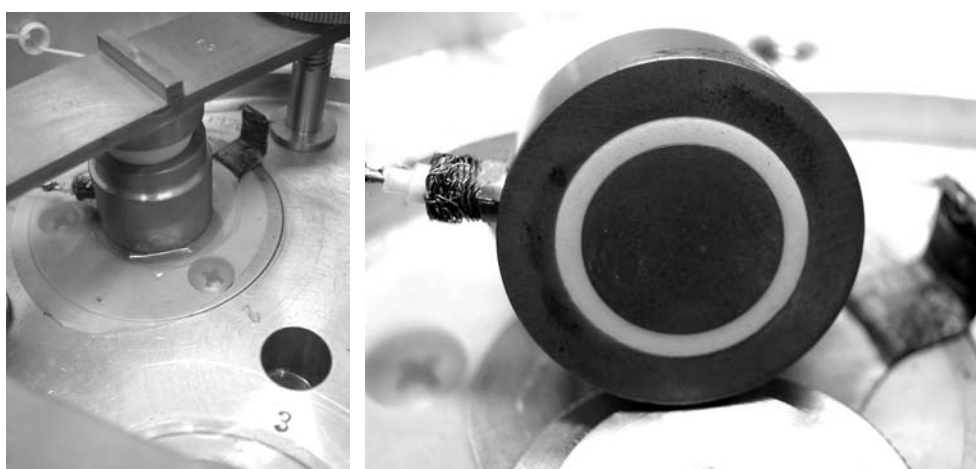
Trój elektrodowy system pomiarowy wyposażono w komputer PC posiadający kartę GPIB oraz opracowany odpowiednio program służący do sterowania poszczególnymi układami a także aktywizacji danych. Do tego celu wykorzystano oprogramowania HPVVEE [24].

7.2.1. Układ pomiaru rezystancji

Do pomiaru rezystancji R_v badanych dielektryków użyto elektrometru firmy Keithley 6517A (rys. 7.4) o zakresie pomiarowym do $10^{15} \Omega$. Elektrometr posiada regulowane źródło napięciowe 0-1000 V oraz interfejs GPIB. Pomiar wykonywany był w układzie trójelektrodowym (z elektrodą ochronną do eliminacji prądu powierzchniowego, rys. 7.5) w konfiguracji pomiaru rezystancji skośnej.



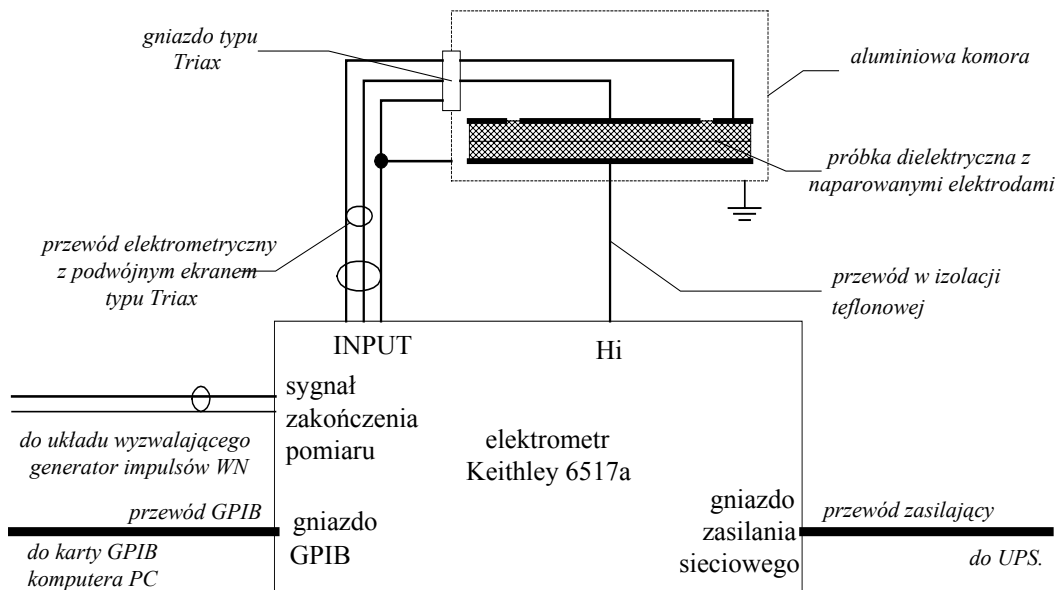
Rys. 7.4. Elektrometr Keithley 6517A wykorzystywany w układzie pomiaru rezystancji próbki.



Rys. 7.5. Widok elektrod pomiarowych

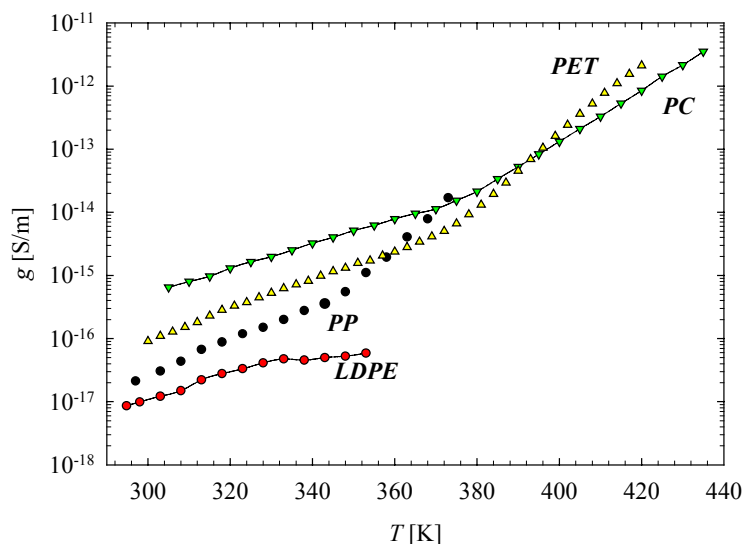
W zastosowanym układzie pomiarowym połączenie pomiędzy wewnętrznym źródłem napięciowym elektrometru i jego ustrojem pomiarowym jest realizowane poprzez odpowiednią konfigurację ustawień elektrometru. Pomiar rezystancji był prowadzony przy ustalonym napięciu z zakresu 0-1000 V. Połączenie w obwodzie pomiarowym (prądowym) dokonano przy pomocy oryginalnego przewodu elektrometrycznego (wyposażenie elektrometru) z gniazdami typu *Triax*, natomiast doprowadzenie napięcia z wewnętrznego źródła elektrometru wykonano linką $\varnothing 0,5$ mm w izolacji teflonowej. Schemat połączeń elektrycznych układu pomiaru rezystancji przedstawiono na rysunku 7.6.

Elektroda napięciowa próbki była odizolowana od masy komory przez zastosowanie przekładki z cienkiej folii poliimidowej o grubości 26 μm .



Rys. 7.6. Blokowy schemat połączeń układu pomiaru rezystancji.

Temperaturowe zależności konduktywności $g(T)$, niezbędne do wyznaczenia prądu przewodzenia j_c , wyznaczano z danych pomiarowych rezystancji $R(T)$ próbek w funkcji temperatury na podstawie zależności $g(T) = d/[R(T) \cdot A]$, gdzie d jest grubością próbki, a polem powierzchni A elektrod pomiarowych. Wyznaczone w ten sposób przykładowe temperaturowe profile konduktywności pokazano na rysunku 7.7.

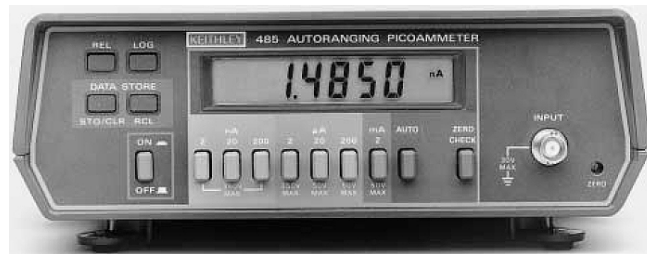


Rys. 7.7. Temperaturowe zależności konduktywności dla wybranych próbek dielektrycznych.

W obszarze niskich temperatur o przewodności dielektryku decydują domieszki ponieważ energia ich jest dużo mniejsza od energii aktywacji jonów międzywęzłowych. Ze wzrostem temperatury wzrasta ruchliwość i koncentracja nośników pochodzących od defektów, wynikiem tego efektu jest obserwowana zmiana nachylenia w temperaturowych zależnościach konduktywności. Przewodność zależy bowiem od ruchliwości, jak również od koncentracji, a obie te wielkości zależą od temperatury [2].

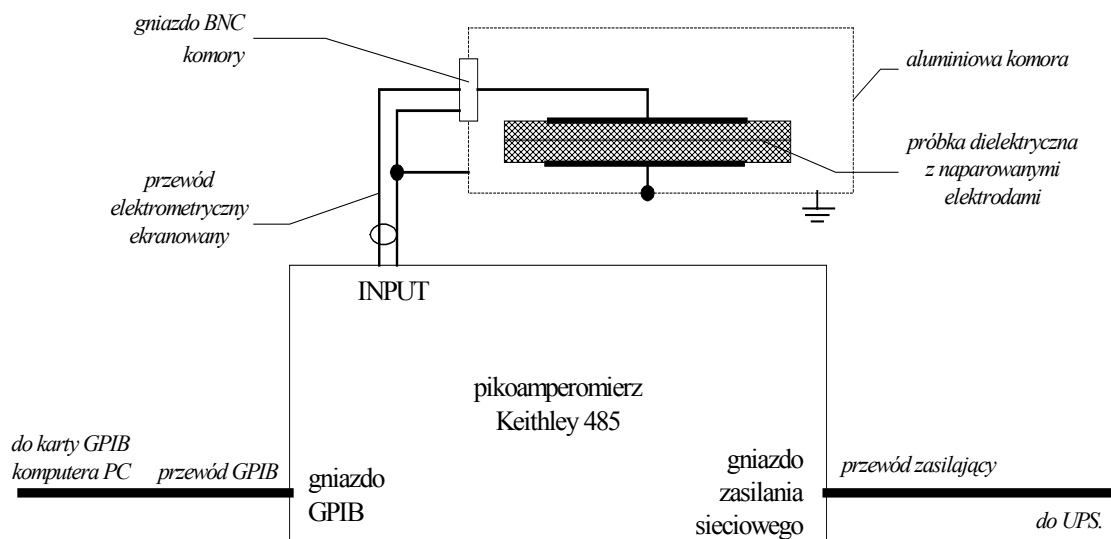
7.2.2. Układ pomiaru prądu TSD

Do pomiaru prądów TSD wykorzystano pikoamperomierz Keithley 485 o zakresie pomiarowym 2pA – 20 mA, wyposażony w interfejs GPIB z funkcją automatycznego doboru zakresów pomiarowych (rys. 7.8).



Rys. 7.8. Pikoamperomierz Keithley 485 wykorzystywany w układzie pomiaru prądu TSD.

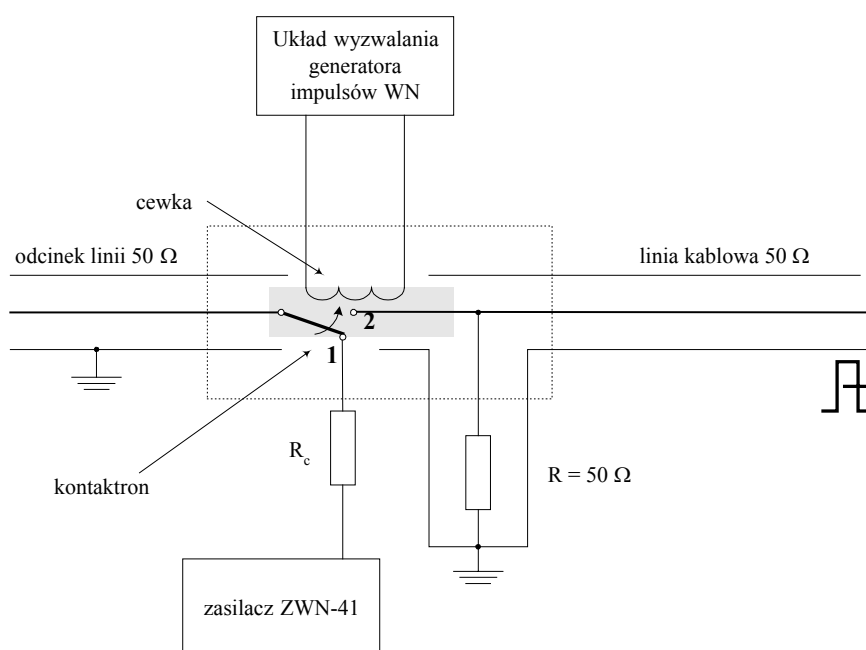
Schemat połączeń elektrycznych układu pomiaru prądów TSD przedstawiono na rys. 7.9. Dolna elektroda próbki w podukładzie pomiaru prądu TSD była zwarta z masą komory.



Rys. 7.9. Blokowy schemat połączeń podukładu do pomiaru prądu TSD.

7.2.3. Układ pomiaru metodą SEA

Metoda elektroakustyczna wymaga podawania równocześnie dwóch napięć: stałego i skokowego [6] na próbkę. Zasilacz ZWN-41 (Unipan) służył do polaryzacji próbki napięciem stałym z zakresu $\pm 0-4$ kV. Natomiast napięcie skokowe podawane było z generatora impulsowego. Schemat elektryczny generatora przedstawiono na rysunku 7.10.



Rys. 7.10. Schemat elektryczny generatora impulsów nanosekundowych.

Sygnal jednostkowego skoku napięcia generowany był na zasadzie rozładowania długiego odcinka linii kablowej. Ustawienie kontraktronu w pozycji 1 (rys. 7.10) pozwala na naładowanie linii przez rezystor R_c napięciem podawanym z zasilacza ZWN-41. Przełączenie kontraktronu w pozycję 2 powoduje rozładowanie tej linii przez rezystor 50Ω . Następnie przez dopasowaną impedancyjnie linię kablową (50Ω) impuls napięcia doprowadzany jest do badanej próbki. Dopasowanie impedancyjne linii kablowych zapobiega odbiciom impulsów. W prezentowanym układzie długość impulsu napięciowego zależy od długości linii ładowanej. Istnieje zatem możliwość regulacji długości trwania impulsów poprzez skracanie i wydłużanie linii kablowej. Typowe, pojedyncze impulsy niskonapięciowe, wytwarzane przez ten generator, pokazano na rysunku 7.11.

Parametry sygnału określane zgodnie z prezentowaną procedurą w [94] są następujące:

czas trwania sygnału – 1340 ns,

przerost dolny – 8,6 %,

przerost górny – 19 %,

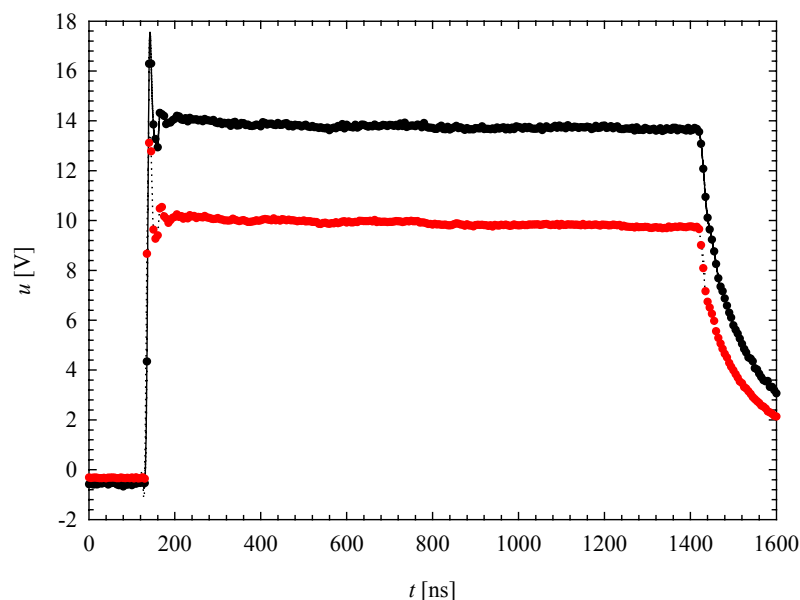
czas trwania oscylacji – 80 ns,

przedrost – 7 %,

czas narostu – 6 ns,

czas opadania – 200 ns.

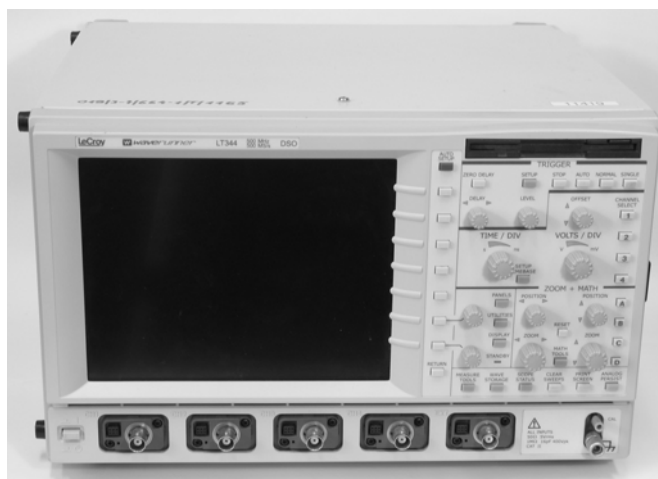
Do wyzwalania impulsów służył generator impulsów prostokątnych. Impulsy typu skok jednostkowy wyzwalane były co 30 s.



Rys. 7.11. Sygnał napięcia impulsowego typu skok jednostkowy.

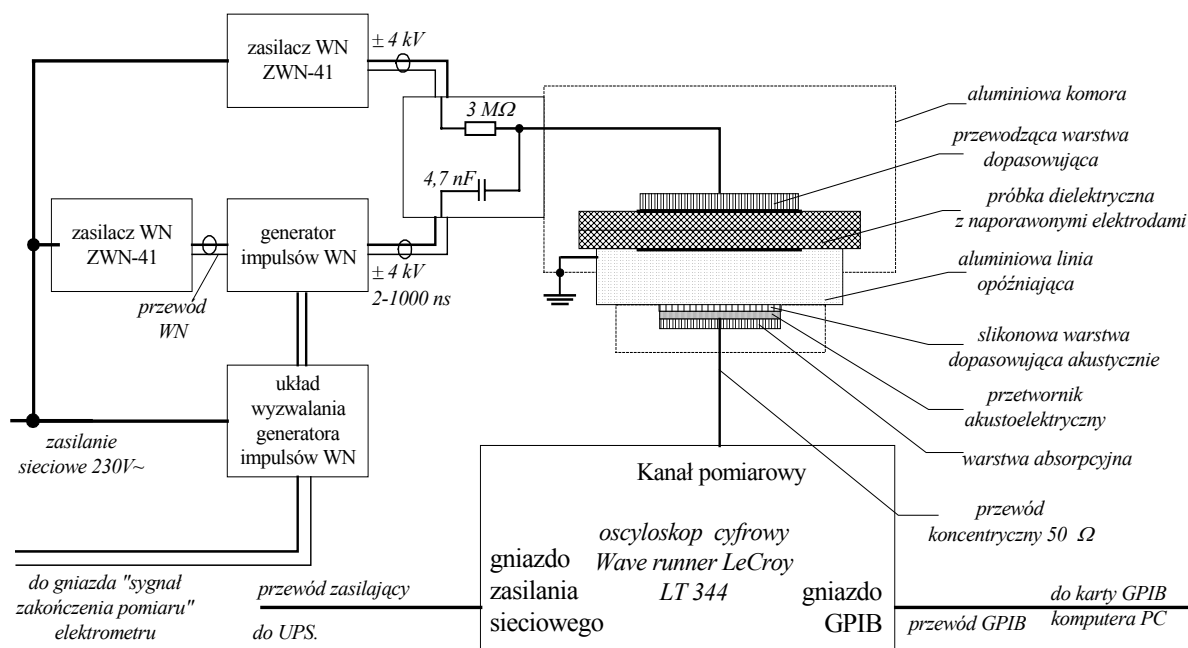
Wartości napięć podawanych z zasilaczy ZWN-41 były ustawiane ręcznie, a zasilacze nie były wyposażone w interfejsy komunikacyjne.

Do rejestracji widma sygnałów SEA zastosowano czterokanałowy oscyloskop cyfrowy LeCroy LT 344 o paśmie przenoszenia 500 MHz, umożliwiający gromadzenie danych z prędkością 2 GS/s i wyposażony w interfejs GPIB (rys. 7.12).



Rys. 7.12. Oscyloskop LeCroy LT 344.

Schemat połączeń elektrycznych układu do pomiaru rozkładu pola elektrycznego metodą SEA przedstawiono na rys. 7.13.



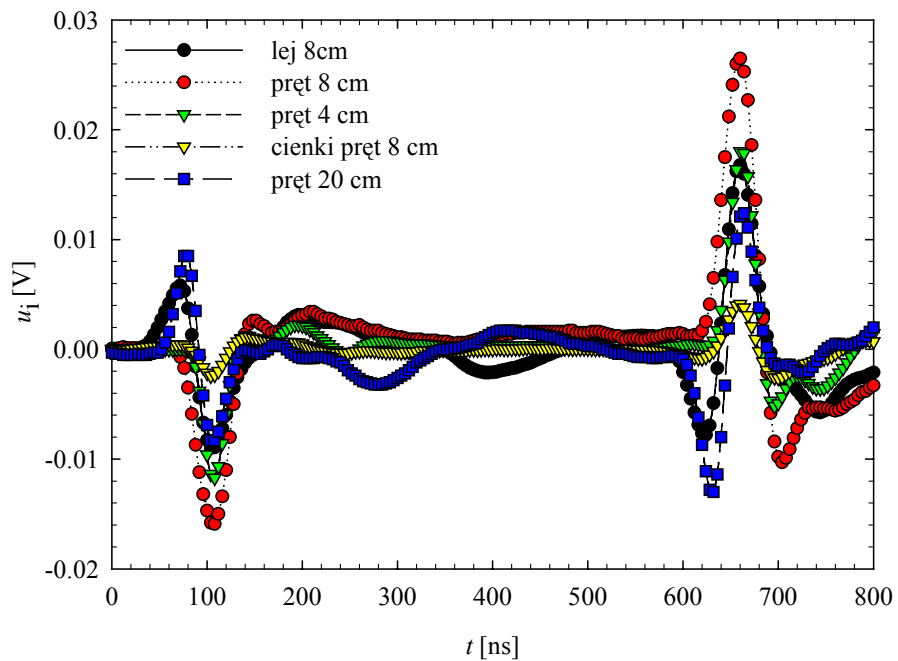
Rys. 7.13. Blokowy schemat połączeń układu pomiaru SEA.

W układzie pomiarowym SEA bezpośrednio pod próbką znajduje się aluminiowa linia opóźniająca. Jej zadaniem jest eliminacja zakłóceń elektromagnetycznych, wynikających z podanego impulsu skokowego. Zaprojektowano i przygotowano kilka różnych linii opóźniających o różnej geometrii oraz wykonano pomiary testujące. Na rysunku 7.14 przedstawiono zdjęcia tych elementów.



Rys. 7.14. Zdjęcie elektrod pomiarowych (z lewej) i widok sposobu mocowania czujnika (z prawej) dla czujnika krystalicznego LiNbO_3

Na materiał badawczy wybrano ceramikę PZT ze względu na duże wartości sygnału SEA. Jako czujnik zastosowano w tej analizie cienki polimerowy PVDF ($9 \mu\text{m}$). Rysunek 7.15 przedstawia charakterystyki. Dla wszystkich układów elektrod stosowano to samo napięcie $u_s = 0,5 \text{ kV}$.



Rys. 7.15. Napięcie biegu jałowego u_i dla próbki PZT $400 \mu\text{m}$ w zależności od stosowanej linii opóźniającej

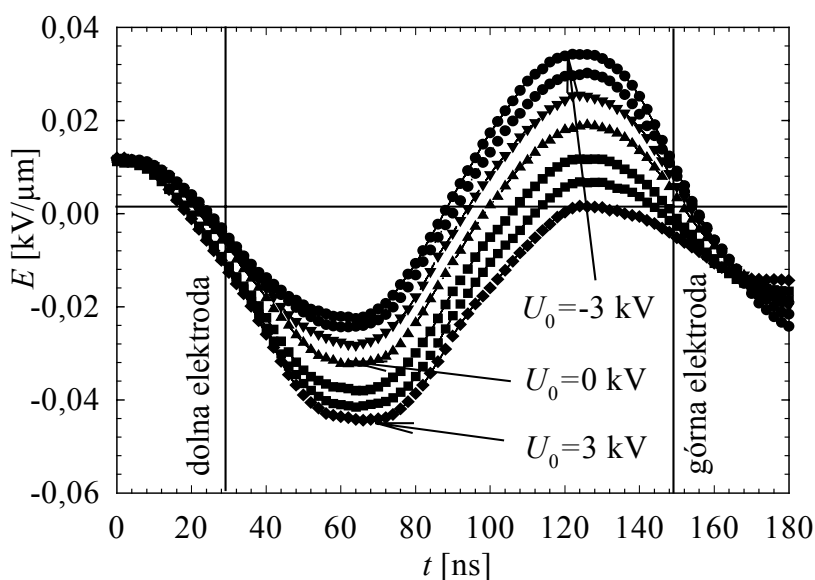
Celem eksperymentu było uzyskanie informacji o wpływie parametrów linii opóźniającej na kształt uzyskanych sygnałów napięciowych biegu jałowego. W przypadku metody E-j akustyczna linia opóźniająca z jednej strony przesuwająca w czasie pojawienie się sygnału elektrycznego. Z drugiej strony długa linia opóźniająca pozwala na obniżenie temperatury pracy czujnika. Najbardziej korzystną charakterystykę transmitancyjną wykazuje cienki piezoelektryczny czujnik PVDF. Praca PVDF jest jednak ograniczona do temperatury około 340 K. Wykorzystanie PVDF wymaga oddalenia czujnika od próbki i chłodzenia czujnika. Próbka jest zamocowana z jednej strony linii, a z drugiej strony zamocowany jest czujnik. Wydaje się, że linia opóźniająca powinna być jak najdłuższa i cienka a jej kształt nie powinien powodować odkształcenia sygnałów. Na rysunku 7.15 przedstawiono sygnały od chwili ich pojawienia się, z pominięciem czasu opóźnienia, tj. różnicy pomiędzy momentem pojawienia się sygnału i chwilą wyzwolenia. Długość sygnału jest równa grubości ceramiki PZT podzielonej przez prędkość rozchodzenia się fali akustycznej. Jak wynika z rysunku 7.15 czas ten jest równy około 550 ns. Obserwowane sygnały wykazują pewne różnice dotyczące amplitudy i kształtu. W przypadku cienkich i długich linii sygnał zawiera dwa piki zamiast oczekiwanego pojedynczego piku. Taki pik obrazuje rozkład naprężeń powstałych w pobliżu elektrody na skutek działania wymuszenia typu skok jednostkowy na spolaryzowaną piezoelektryczną próbkę PZT. Przy zastosowaniu cienkich i długich elementów linii opóźniającej powstaje dodatkowy pik o przeciwnej biegunowości. Najprawdopodobniej pojawienie się tego piku należy wiązać z warunkami propagacji fali akustycznej przez cienkie walcowe falowody akustyczne o stosunkowo dużym ilorazie długości do średnicy. Największą amplitudę pojedynczego piku wykazuje pręt o średnicy 8 cm i z tego względu stosowano go w dalszych badaniach z zastosowaniem czujnika PVDF. W przypadku stosowania linii opóźniającej 8 cm., sygnał SEA był opóźniany w stosunku do wymuszenia około 12,5 μ s.

8. Wyniki badań

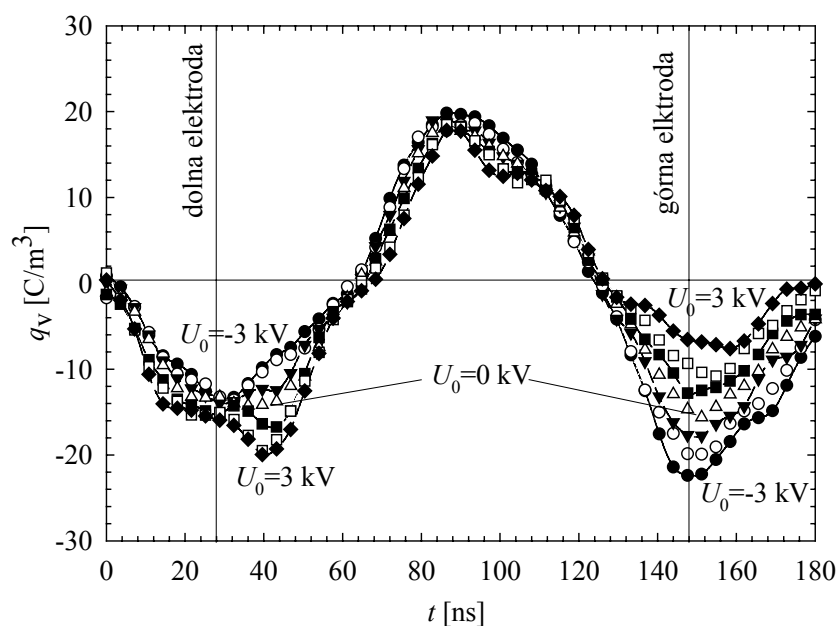
8.1. Zanik ładunków na przykładzie próbek poliwęglanu (PC) polaryzowanego w 298 K.

Celem prezentowanej pracy jest rozróżnienie ładunków swobodnych i wolnorelaksacyjnej polaryzacji z równoczesnych pomiarów: rozkładu pola za pomocą metody SEA, prądu TSD i konduktywności. Kolejne etapy złożonej procedury pomiarowo-obliczeniowej szczegółowo zaprezentowano dla komercyjnej folii poliwęglanowej Lexan® 8B35 firmy General Electric o grubości 125 μm , polaryzowanej ulotem w warunkach $T_f = 298$ K, $U_f = 15$ kV, $t = 1000$ s, odległość elektroda wysokonapięciowa- próbka 25 mm. Badania przeprowadzono od temperatury pokojowej do temperatury 435 K. Taka wartość temperatury podyktowana była temperaturą, w jakiej producent określił maksymalną temperaturę pracy tej folii (do 435 K) [89].

Na rysunku 8.1 i 8.2 przedstawiono wyniki wykalibrowanych sygnałów. Sygnały te, tj. rozkłady pola elektrycznego i ładunku przestrzennego zależą od stałego napięcia polaryzującego U_0 podanego do próbki.

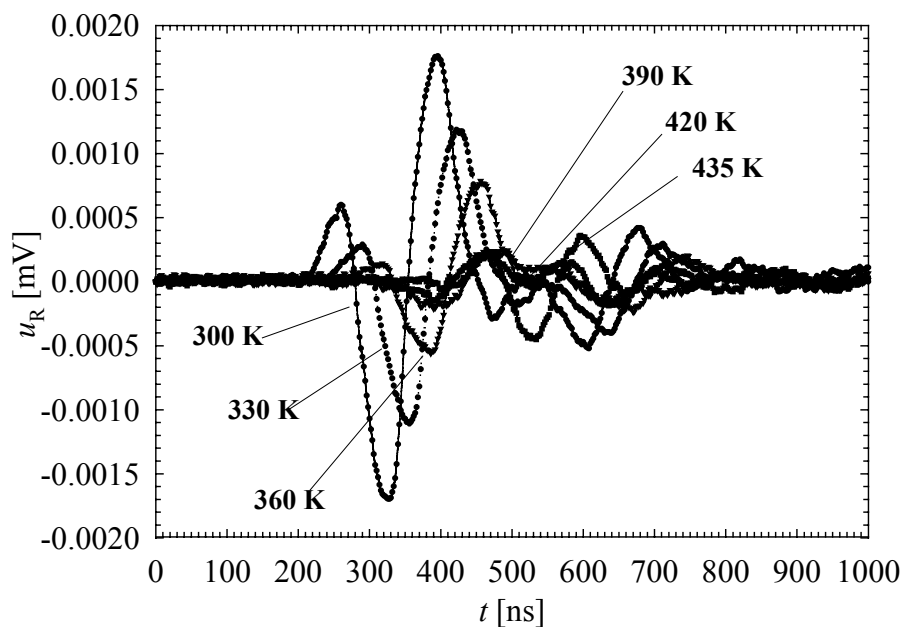


Rys. 8.1. Rozkłady pola elektrycznego wzdłuż dwuwarstwowej próbki PC w funkcji napięcia polaryzacyjnego U_0 , $T_f = 298$ K i $u_s = -2$ kV.



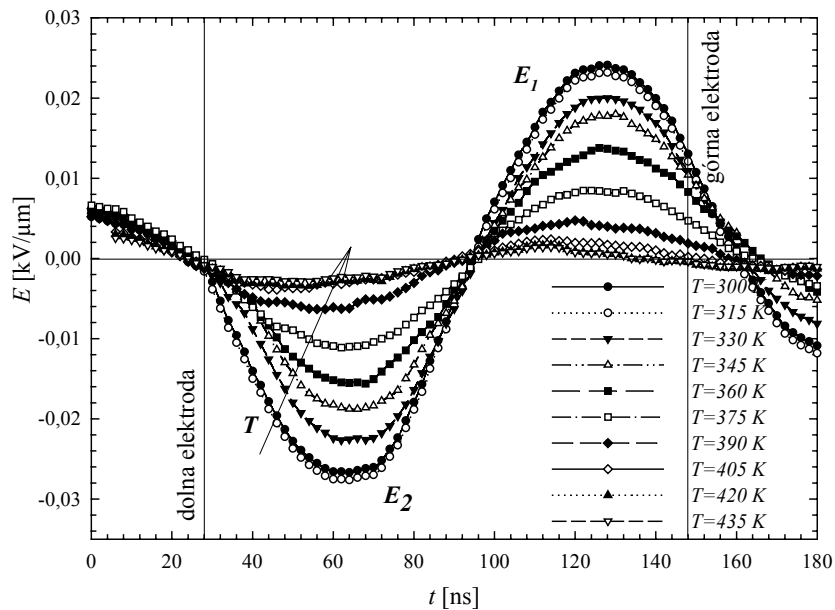
Rys. 8.2. Rozkłady ładunku wzdłuż dwuwarstwowej próbki PC w zależności od napięcia polaryzacyjnego U_0 , $T_f = 298$ K, $u_s = -2$ kV.

Na rysunku 8.3 pokazano sygnały SEA mierzone w trakcie termostymulowanego rozładowania próbek.



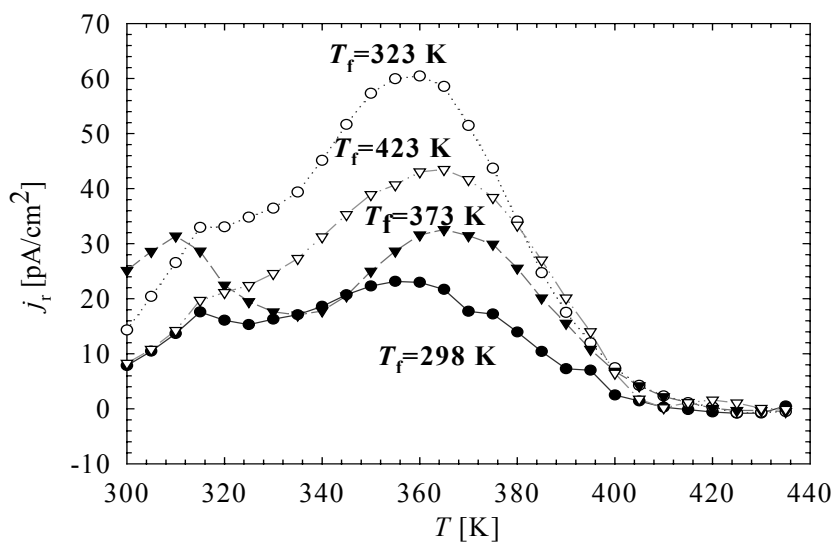
Rys. 8.3. Sygnały SEA dla poliwęglanu w różnych temperaturach podczas rozładowania termicznie stymulowanego. Warunki elektryzacji: $T_f = 298$ K, $U_f = 15$ kV, $t = 1000$ s, Parametry SEA $u_s = -2$ kV, $U_0 = 1$ kV.

Z rysunku 8.3 widać, że sygnały przesuwają się w czasie wraz ze wzrostem temperatury rozładowania. Przesunięcia sygnałów są rezultatem zmniejszającej się prędkości dźwięku w dolnej aluminiowej elektrodzie (linii opóźniającej), w efekcie sygnał dociera do czujnika z opóźnieniem [38]. Opóźnienie to likwidowano w trakcie dalszych obliczeń. Kolejne sygnały dopasowywano do położenia odpowiadających ładunkom na elektrodach. Przesunięte i wykalibrowane przebiegi przedstawiono na rysunku 8.4.



Rys. 8.4. Wykalibrowane przebiegi odpowiadające rozkładowi pola elektrycznego w poliwęglanie podczas rozładowania termicznie stymulowanego. Warunki elektryzacji:

$T_f = 298 \text{ K}$, $U_f = 15 \text{ kV}$, $t = 1000 \text{ s}$, Parametry SEA $u_s = -2 \text{ kV}$, $U_0 = 1 \text{ kV}$.

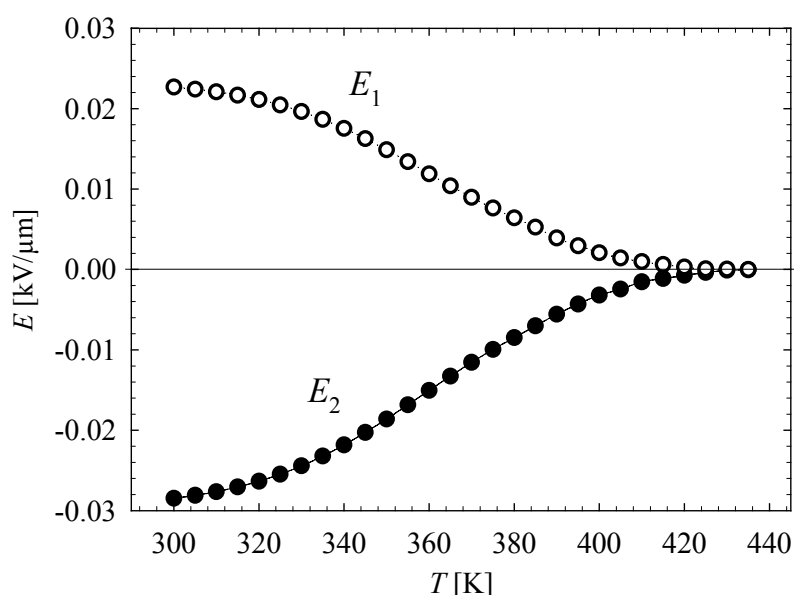


Rys. 8.5. Krzywe TSD poliwęglanu w zależności od temperatury elektryzacji T_f ,

$U_f = 15 \text{ kV}$, $t = 1000 \text{ s}$.

W trakcie nagrzewania zmierzono prąd TSD, którego termogram pokazano na rysunku 8.5. Na tym rysunku 8.5 przedstawiono również krzywe TSD dla próbek poliwęglanowych polaryzowanych w temperaturach 323 K, 373 K i 423 K.

Obliczone energie aktywacji (określone według Luscika [87]), są odpowiednio równe dla temperatury polaryzacji $T_f = 298$ K, $W = 0,31$ eV; dla $T_f = 323$ K, $W = 0,51$ eV; dla $T_f = 373$ K, $W = 0,36$ eV; i dla $T_f = 423$ K, $W = 0,45$ eV. Pik w okolicach 360 K i wartości energii aktywacji równe około 0,5 eV wskazują, że ten pik związany jest z procesem orientowania się dipoli, a nie z rozładowaniem głębokich pułapek. Małe przesunięcia między krzywymi sugerują, że procesy depolaryzacji zależą także od temperatury formowania próbki T_f [51]. Wynika to ze złożonego procesu dezorientacji długich łańcuchów poliwęglanu w polu ładunku przestrzennego.



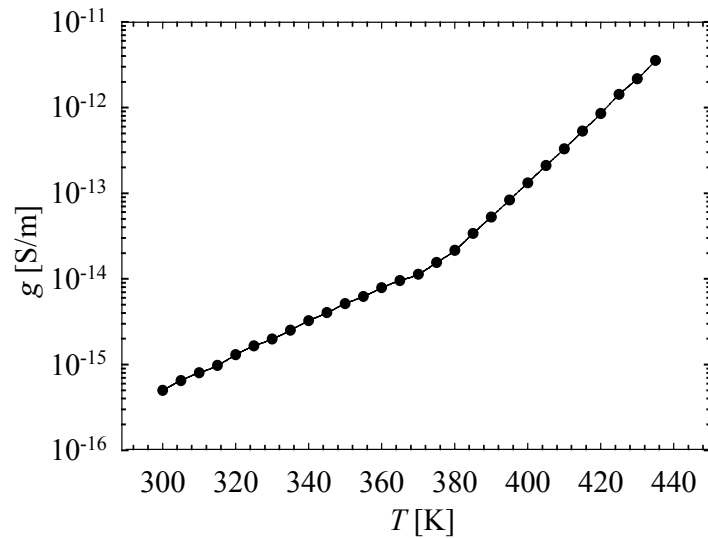
Rys. 8.6. Zanik pól elektrycznych: E_1 - w górnej nieelektryzowanej warstwie i E_2 - w dolnej elektryzowanej warstwie próbki PC, w funkcji temperatury. Warunki elektryzacji:

$$T_f = 298 \text{ K}, U_f = 15 \text{ kV}, t = 1000 \text{ s}, \text{ Parametry SEA } u_s = -2 \text{ kV}, u_0 = 1 \text{ kV}.$$

Na rysunku 8.6 pokazano zanik uśrednionych pól elektrycznych w poszczególnych warstwach próbki w trakcie nagrzewania. Podczas schładzania zmierzono konduktywność folii poliwęglanowej, której termogram pokazano na rysunku 8.7.

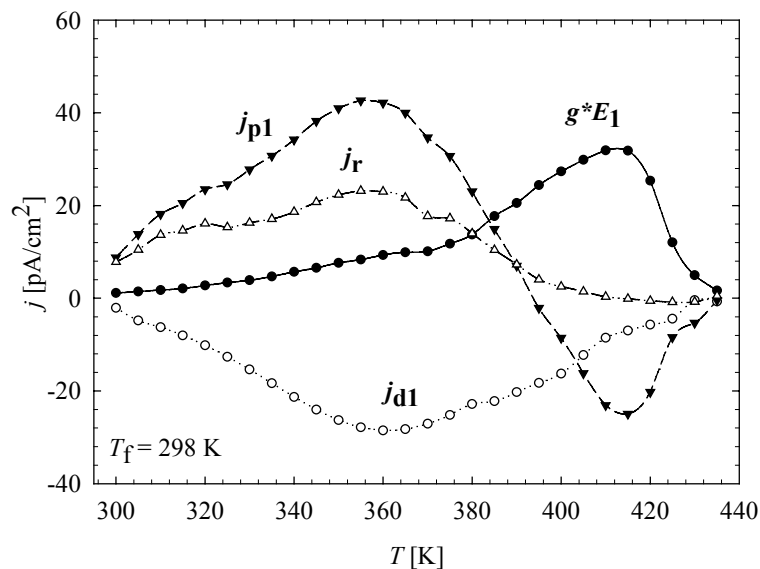
Zmiana nachylenia charakterystyki konduktywności $g(T)$ jest związana ze zmianą zjawiska przewodnictwa zachodzącej w temperaturze około 370 K. W podobnej temperaturze występują piki prądu TSD, a zatem można sądzić, że zmiana

konduktywności w temperaturze około 370 K może być spowodowana wzrostem koncentracji lub ruchliwości nośników ładunku.



Rys. 8.7. Temperaturowa zależności konduktywności folii poliwęglanowej.

Na podstawie temperaturowych przebiegów pola elektrycznego i konduktywności określono lokalne prądy konduktywności gE . Następnie wyznaczono lokalny prąd przesunięcia j_d .

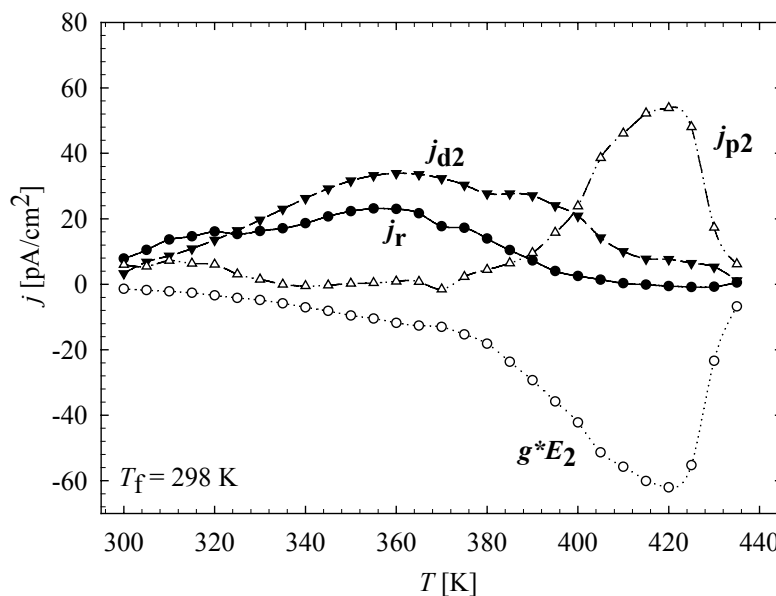


Rys. 8.8. Komponenty termostymulowanego prądu resorpcji j_r w nieelektryzowanej warstwie PC.

Przebiegi lokalnych prądów dla próbki polaryzowanej ulotem (15 kV) w temperaturze $T_f=298$ K pokazano na rysunkach 8.8 i 8.9 odpowiednio w warstwie nieelektryzowanej i naelektryzowanej. Z obserwacji tych przebiegów widać jednoznacznie,

że mierzony prąd resorpcji j_r jest znacznie mniejszy od jego składników, podobnie jest dla próbek polaryzowanych w innych temperaturach. Wynika to z dużej wartości prądu konduktywności.

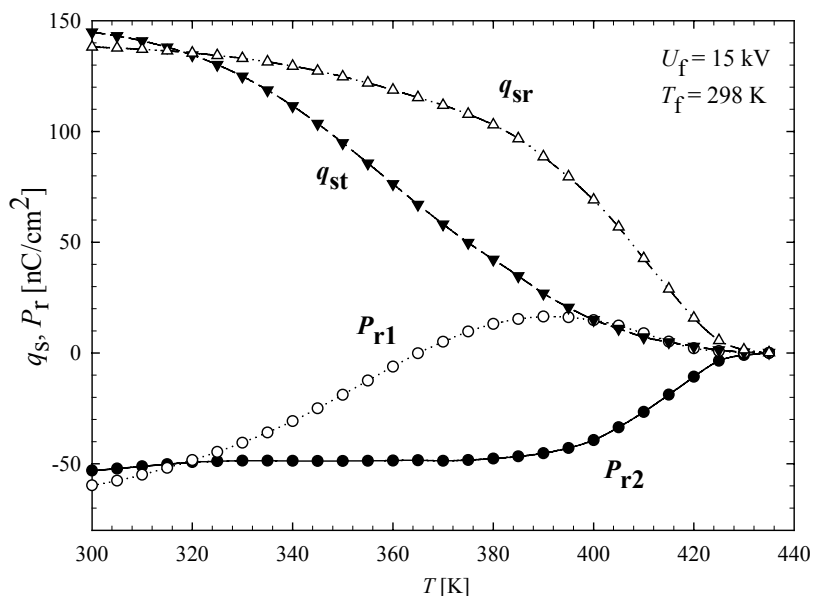
Przebieg prądu resorpcji j_r (rys. 8.8) w zakresie temperatur od 300 do 390 K jest podobny do przebiegu prądu polaryzacji wolnorelaksacyjnej j_{p1} . Dodatnia wartość przebiegu j_{p1} świadczy o polaryzacji warstwy 1 w polu ładunku przestrzennego, a ujemna wartość świadczy o zaniku polaryzacji związanej z rozładowaniem ładunku swobodnego na interfacie. Powyżej temperatury 390 K zanik ładunku następuje na skutek przewodnictwa omowego i stąd wartość prądu resorpcji jest bardzo mała, ponieważ suma składowych prądu przesunięcia i polaryzacji kompensują się prawie całkowicie z prądem przewodnictwa.



Rys. 8.9. Komponenty prądu TSD w elektryzowanej warstwie PC.

Warstwa 2 jest spolaryzowana i prąd depolaryzacji w zakresie temperatur do 390 K jest mały (rys. 8.9). Powyżej temperatury 390 K następuje zanik ładunku przestrzennego, a wraz z nim zanika także polaryzacja wolnorelaksacyjna, czego wynikiem jest duży pik j_{p2} obserwowany w temperaturze około 420 K. W tej samej temperaturze obserwuje się maksimum krzywej prądu przewodnictwa. Świadczy to o tym, że zanik ładunku swobodnego następuje na skutek zjawiska przewodnictwa omowego. Możliwość rozkładu prądu resorpcji j_r na lokalne składowe prądów konduktywności, przesunięcia i przewodnictwa i możliwość analizy zjawisk podczas termostymulowanego rozładowania jest jedną z zalet metody E-j.

Temperaturowe zależności ładunków polaryzacyjnych w warstwie polaryzowanej i niepolaryzowanej określono z równania (7.7). Z równania (7.4) oraz z przebiegów pola elektrycznego określono gęstość ładunku całkowitego i rzeczywistego. Rozkłady tych ładunków są przedstawione na rysunku 8.10.



Rys. 8.10. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PC formowanych w 298 K

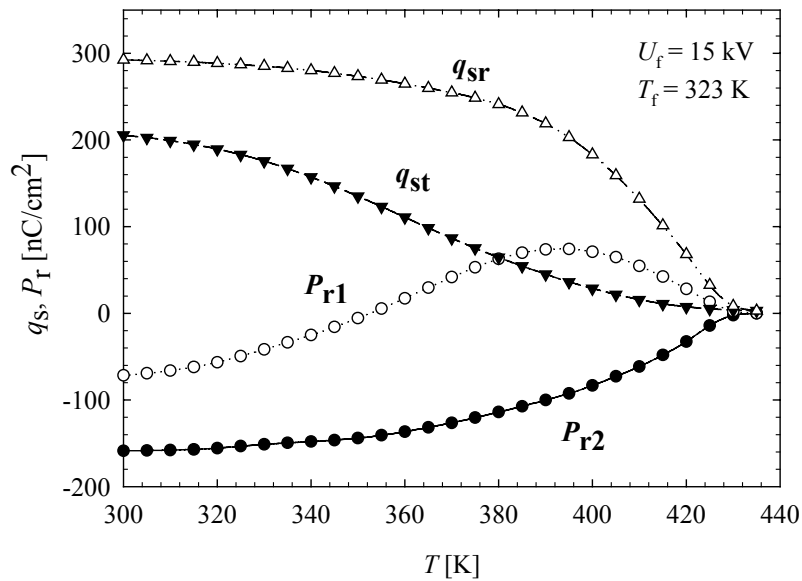
Z rysunku 8.10 wynika, że wolnorelaksacyjna polaryzacja P_{r2} powstała na skutek wysokonapięciowej elektryzacji ulotowej charakteryzuje się dużą stabilnością i zanika dopiero w temperaturach większych od 400 K. Trudno wyjaśnić ujemny znak polaryzacji P_{r1} . Ładunek swobodny q_{sr} jest kilkakrotnie większy od ładunku polaryzacyjnego i zaczyna zanikać w dość niskich temperaturach.

Dla pozostałych badanych materiałów pokazano i przedyskutowano już tylko końcowe efekty tej procedury w postaci krzywych zaniku ładunku z uwzględnieniem warunków elektryzacji.

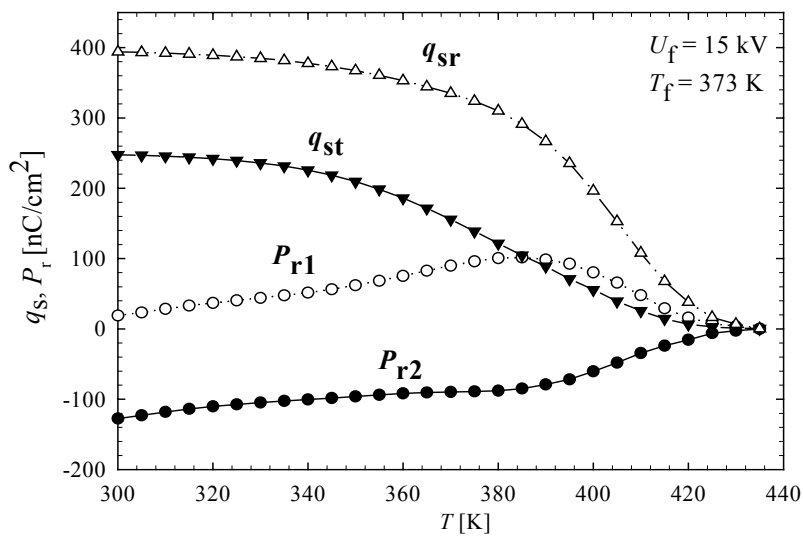
8.2. Zanik ładunków w próbkach poliwęglanu elektryzowanych w podwyższonych temperaturach.

W poprzednim rozdziale szczegółowo zaprezentowano kolejne etapy złożonej procedury pomiarowo-obliczeniowej dla komercyjnej folii poliwęglanowej Lexan® 8B35 firmy General Electric o grubości 125 μm , polaryzowanej ulotem w warunkach

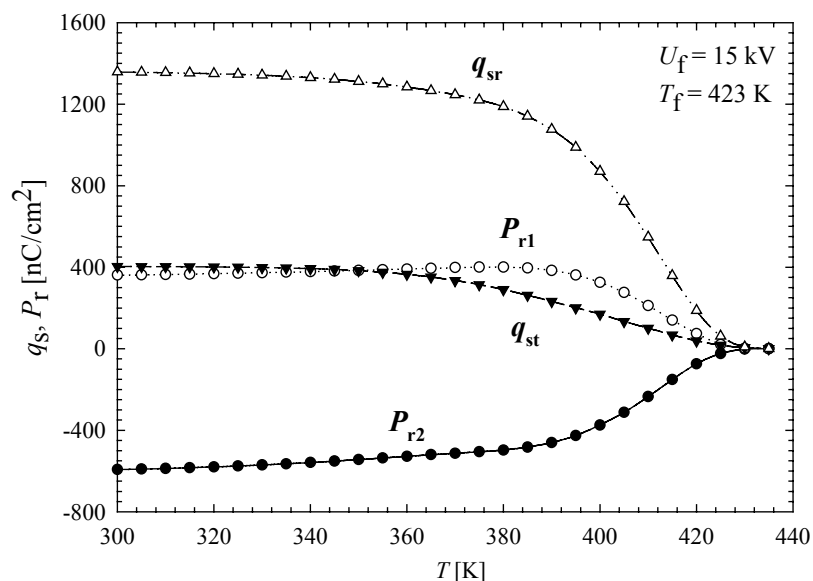
$T_f = 298$ K, $U_f = 15$ kV, $t = 1000$ s, odległość elektroda wysokonapięciowa- próbka 25 mm. Na rysunkach 8.11-8.13 zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych na elektretach poliwęglanu Lexan® 8B35 (General Electric) o grubości 125 μ m elektryzowanych ulotem w wyższej temperaturze tj. 323 K, 373 K i 423 K. Pozostałe warunki polaryzacji pozostały takie same tzn. napięcie U_f 15 kV, czas około 1000 s. Próbki następnie były wolno schładzane w polu elektrycznym do temperatury pokojowej.



Rys. 8.11. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PC formowanych w 323 K.

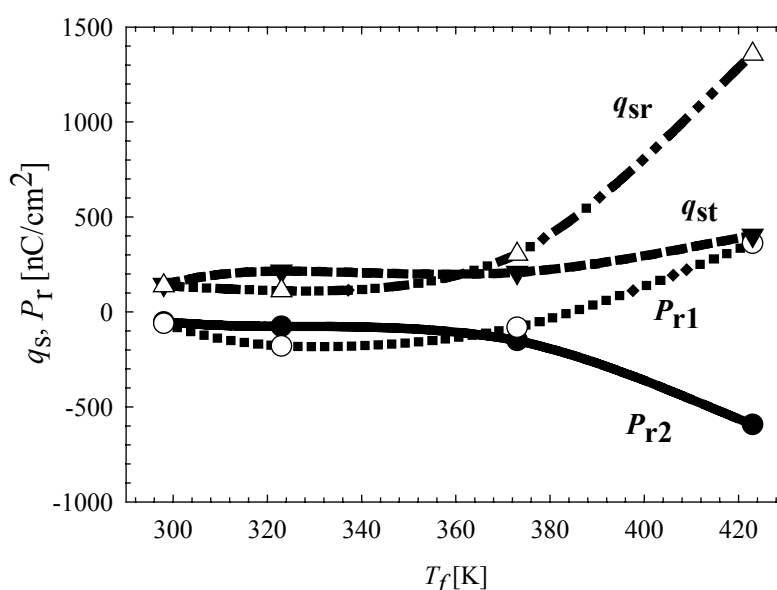


Rys. 8.12. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PC formowanych w 373 K.



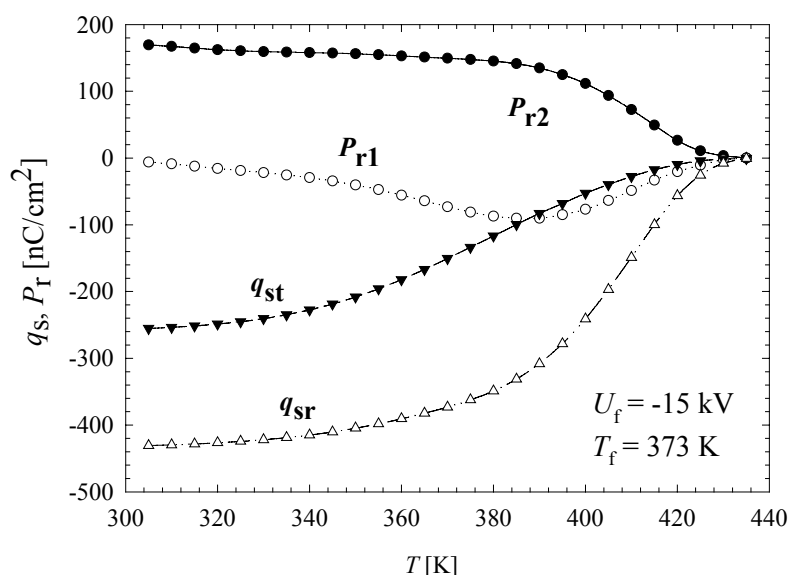
Rys. 8.13. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PC formowanych w 423 K.

Temperaturowe przebiegi zaniku ładunku jak i polaryzacji pokazują wpływ temperatury formowania na wartości określonych ładunków [79]. W przypadku niskiej temperatury formowania elektretów tzn. 298 K i 323 K ładunek rzeczywisty jest w przybliżeniu równy ładunkowi całkowitemu i szybko zanika. W przypadku wysokiej temperatury formowania tj. 373 K i 423 K wartości ładunków są większe, ale ich zanik jest wolniejszy. Natomiast obserwuje się duży wpływ ładunków polaryzacyjnych. Wydaje się, że w tym przypadku ładunki polaryzacyjne mogą odgrywać dużą rolę w gromadzeniu się ładunków w próbce i jego powolny zanik a zatem za właściwości elektretowe dielektryków [91].



Rys. 8.14. Temperaturowe zależności zgromadzonych ładunków przed rozładowaniem.

Wartości zgromadzonych ładunków polaryzacyjnych w warstwie polaryzowanej i niepolaryzowanej przed rozładowaniem pokazano na rysunku 8.14. Przebiegi tych ładunków wskazują jednoznacznie wpływ tych ładunków na wartość ładunku całkowitego. Obserwowana stała wartość ładunku całkowitego podyktowana jest zmianą ładunków polaryzacyjnych w poszczególnych warstwach oraz wzrostem ładunku swobodnego wstrzykniętego podczas elektryzacji.



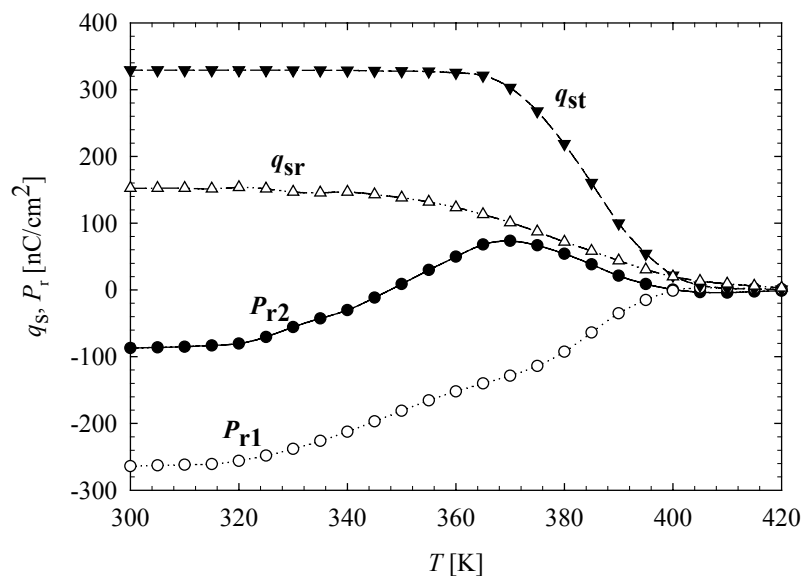
Rys. 8.15. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PC formowanych w 373 K dla napięcia polaryzacyjnego -15 kV.

Aby ocenić wpływ biegunowości napięcia polaryzującego na rozkłady gęstości ładunków, przeprowadzono polaryzację próbki z poliwęglanu w temperaturze 373 K, w czasie 1000 s, napięciem o wartości $U_f = -15$ kV. Wyniki tego pomiaru prezentuje rysunek 8.15. Analizując te wyniki widać, że wartości ładunków polaryzacyjnych, całkowitych i swobodnych są na podobnym poziomie jak w przypadku próbki polaryzowanej napięciem o biegunowości dodatniej (rys. 8.12), a same profile tych rozkładów są praktycznie zwierciadlanym odbiciem krzywych z rysunku 8.12.

8.3. Zanik ładunków w polietylenie tereftalanowym (PET).

Próbki PET o grubości 80 μm elektryzowano ulotem w temperaturze pokojowej napięciem o wartości 18 kV w czasie 60 s. Przebiegi zaniku ładunku dla PET-u przedstawiono na rysunku 8.16. W tym przypadku bardzo dużą rolę odgrywa krzywa prądu

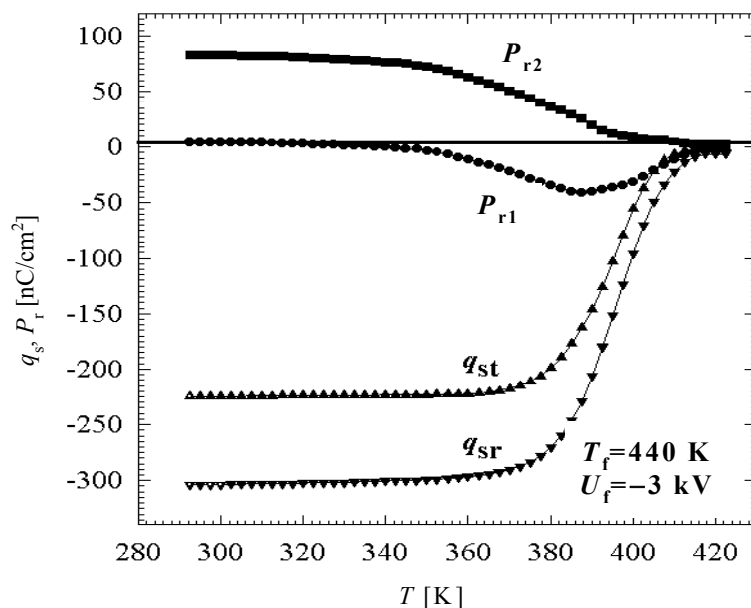
TSD. Wartość prądu jest na tyle duża, że istotnie wpływa na wyniki zaniku ładunku. Zaskakują duże wartości lokalnych prądów w warstwie nieelektryzowanej, są większe niż w warstwie elektryzowanej. Można sądzić, że przy tak wysokim napięciu polaryzacyjnym +18 kV próbka elektryzowana posiadała tak duży ładunek powierzchniowy, że w przypadku połączenia próbek to warstwa nieelektryzowana została naelektryzowana w polu tego ładunku. W rezultacie polaryzacja w warstwie nieelektryzowanej jest większa od polaryzacji w warstwie elektryzowanej (rys. 8.16). Na uwagę zasługuje fakt, iż ładunek całkowity w foliach PET-u jest stabilny a jego zanik jest powolny, wskazują tu wszystkie zmierzone profile dla PET-u przedstawione na rysunkach 8.16-8.18.



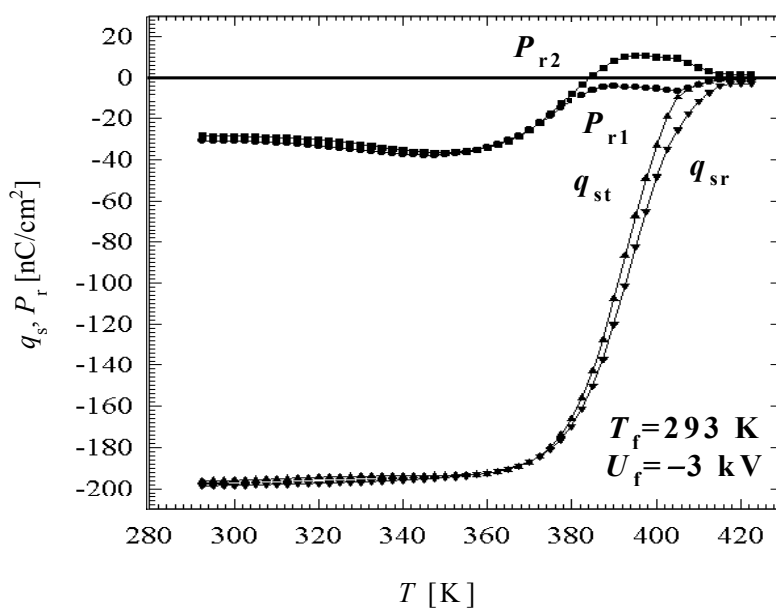
Rys. 8.16. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PET formowanych w temperaturze pokojowej napięciem polaryzacyjnym +18 kV.

Dla porównania przeprowadzono badania dla próbek PET o grubości 36 μm , które poddano elektryzacji w układzie triody napięciem – 3 kV w temperaturze 293 K oraz 440 K w czasie 1000 s, a następnie wolno schładzane do temperatury pokojowej.

Wyniki dla próbek elektryzowanym ulotem ujemnym w układzie powietrznej triody w temperaturze 440 K przedstawiono na rysunku 8.17. Analizując rysunek 8.17 można wysunąć wniosek, że całkowita gęstość ładunku swobodnego q_{st} jest mniejsza niż gęstość ładunku swobodnego q_{sr} z powodu wolnorelaksacyjnej polaryzacji P_{r2} w warstwie elektryzowanej. Początkowo nieelektryzowana warstwa ulega polaryzacji (krzywa P_{r1}) w polu ładunku całkowitego, a następnie ulega depolaryzacji z powodu zaniku natężeń pól elektrycznych.



Rys. 8.17. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PET formowanych ulotem ujemnym w 440 K.

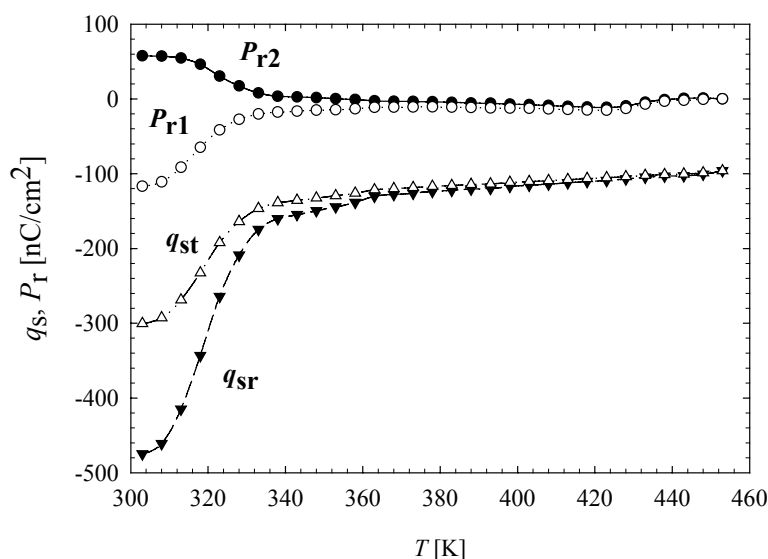


Rys. 8.18. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PET formowanych ulotem ujemnym w 293 K.

Na rysunku 8.18 przedstawiono przebiegi krzywych zaniku ładunków dla próbki elektryzowanej ulotem ujemnym w temperaturze 293 K. Z zaprezentowanych przebiegów wynika, że ładunek całkowity jest równy ładunkowi swobodnemu. Spowodowane jest to równą wartością ładunku polaryzacyjnego w pierwszej i drugiej warstwie [88].

8.4. Zanik ładunków w poliimidzie (PI)

Badania przeprowadzono na jednostronnie metalizowanych elektretach poliimidu (PI) o grubości 30 μm . Próbki elektryzowano ulotem w temperaturze 453 K pod napięciem polaryzacji -14 kV i w czasie 1000 s [72]. Rozkład ładunków w PI zaprezentowano na rysunku 8.19.



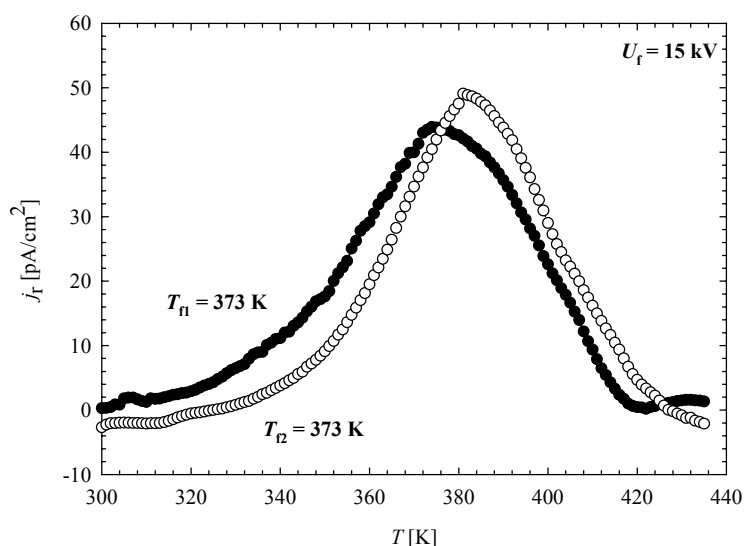
Rys. 8.19. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PI formowanych ulotem ujemnym w 293 K.

W przypadku PI na uwagę zasługuje fakt, iż ładunki polaryzacyjne zanikają praktycznie już w temperaturze 340 K, ale na próbce utrzymuje się nadal ładunek powierzchniowy swobodny i całkowity. Na początku ładunek swobodny, wstrzyknięty podczas elektryzacji, jest większy od ładunku całkowitego z powodu istniejącej polaryzacji w pierwszej i drugiej warstwie. Dla temperatur wyższych od temperatury zaniku ładunków polaryzacyjnych gęstości ładunków swobodnych i całkowitych wyrównują się i powoli zanikają dla wyższych temperatur. Przyczyną tego jest właśnie wcześniejszy zanik ładunków polaryzacyjnych w obu warstwach. Obserwowany brak zupełnego zaniku ładunków dla temperatury do 450 K wynika z bardzo wysokiej temperatury zeszklenia T_g dla poliimidu (powyżej 473 K) oraz bardzo wysokiej – jak na polimer – maksymalnej temperatury pracy (od 673 K [93] do 773 K [92]). Można przypuszczać, że powyższy mechanizm tłumaczy obserwowane w praktyce zachowanie poliimidu tzn. występowanie bardzo trwałego ładunku na foliach z tego materiału, nawet niepoddawanych celowej elektryzacji.

8.5. Powtarzalność wyników.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów metodą E-j widać, że można rozróżnić ładunek swobodny i wolnorelaksacyjną polaryzację. Istnieje jednak pytanie czy otrzymane wyniki są powtarzalne. Na końcowy efekt metody E-j, czyli wyznaczenie ładunków, składa się pomiar prądu TSD, pomiar rozkładu pola elektrycznego za pomocą metody SEA oraz pomiar rezystancji. Dokładność pomiarów tych wielkości wpływa na niepewność określenia lokalnych gęstości prądów: depolaryzacji, przewodzenia i przesunięcia. Niepewność pomiaru pola elektrycznego determinuje niepewność gęstości prądów przesunięcia i konduktywności. Natomiast niepewność gęstości prądu TSD determinuje niepewność lokalnego prądu depolaryzacji, z którego określa się następnie polaryzację wolnorelaksacyjną. Niepewność gęstości ładunku całkowitego zależy także od niepewności pomiaru pola elektrycznego. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można stwierdzić, że na wyniki otrzymanych rozkładów ładunków najmniejszy wpływ ma pomiar rezystancji, gdyż określona z pomiarów rezystancji- konduktywność, była uśredniana i ta wartość jedynie wpływała na lokalną gęstość prądu przewodzenia.

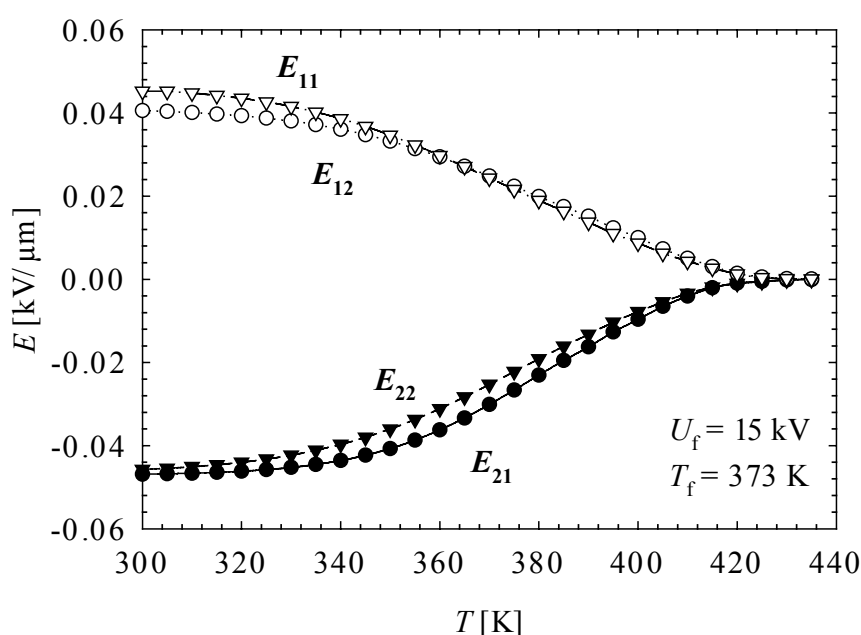
Aby wyczerpująco odpowiedzieć na powstały problem powtarzalności wyników pomiaru wykonano dodatkowe badania dla poliwęglanu Lexan® 8B35 elektryzowanego w temperaturze 373 K pod napięciem 15 kV w czasie 1000 s.



Rys. 8.20. Krzywe TSD poliwęglanu w pierwszej i drugiej serii pomiaru dla temperatury elektryzacji 373 K, napięcie polaryzacji 15 kV, czas 1000 s.

Na rysunkach 8.20 porównano krzywe TSD. Dla przypomnienia indeks T_f to temperatura, w jakiej elektryzowano próbki, a indeksy 1 i 2 wskazują odpowiednio pierwszy i drugi pomiar. Przy czym wartości prądu TSD z indeksem 1 już zostały wykorzystane do określenia gęstości ładunków w rozdziale 8.1 i pokazane na rysunku 8.15. Porównując powyższe krzywe (rys. 8.20) można dostrzec nieznaczne przesunięcia pojawiających się pików, jak również niewielkie różnice w amplitudzie zmierzonych prądów

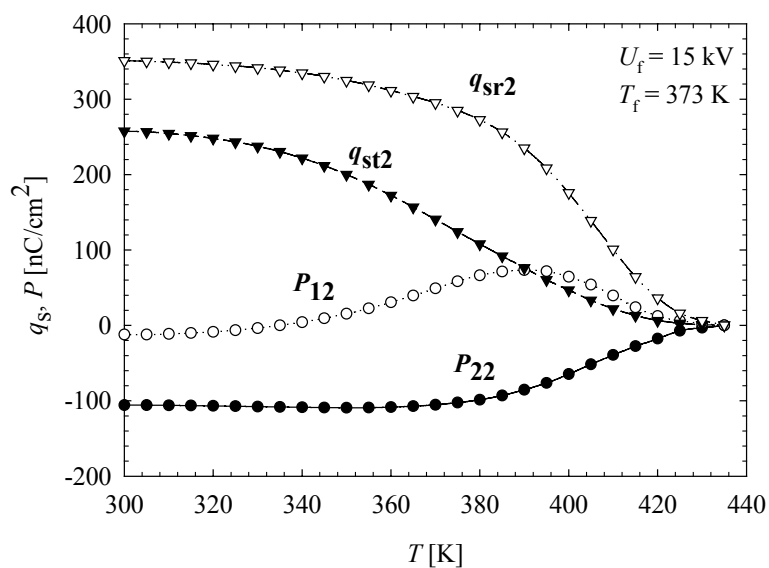
W przypadku pomiaru rozkładu pola elektrycznego nie widać tak dużych różnic i rozbieżności. Zaprezentowane wyniki na rysunku 8.21 wskazują jednoznacznie dużą powtarzalność rozkładu pola elektrycznego.



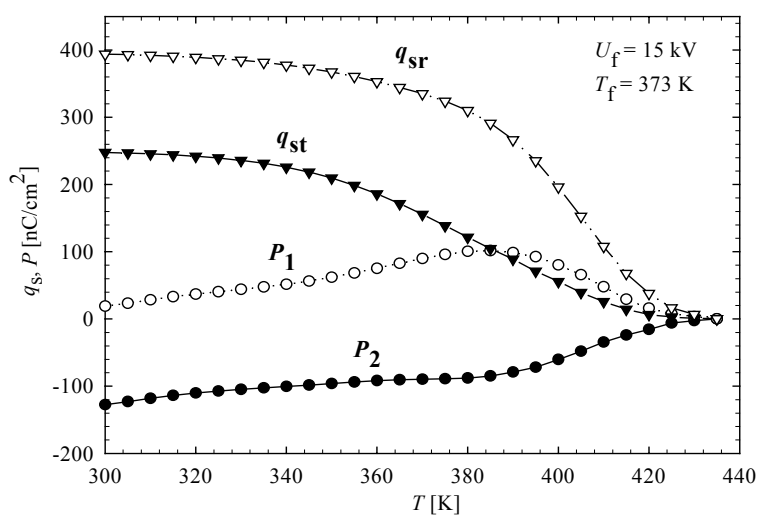
Rys. 8.21. Zmiany pola elektrycznego wzdłuż grubości próbki PC w pierwszym i drugim pomiarze dla temperatury elektryzacji 373 K, napięcie polaryzacji 15 kV, czas 1000 s.

W obu przypadkach można zauważyć niewielkie różnice pomiędzy rozkładami pola elektrycznego uzyskanymi z dwóch pomiarów.

Zmierzone prądy TSD i rozkłady pola elektrycznego pozwoliły na rozróżnienie ładunków oraz zaprezentować porównanie, a przede wszystkim odpowiedzieć na pytanie, czy istnieje powtarzalność w metodzie E-j. Rozkłady tych ładunków z drugiej serii pokazano na rysunkach 8.22. Wyniki pierwszej serii zaprezentowano na rysunku 8.10, ale dla ułatwienia powtórzono je na rysunku 8.23.



Rys. 8.22. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PC formowanych w temperaturze 373 K (druga seria pomiarów).



Rys. 8.23. Zanik ładunków i polaryzacji w próbkach PC formowanych w 373 K (pierwsza seria pomiarów).

Z porównania wyników pokazanych na rysunkach 8.22 i 8.23 wynika, że względne różnice pomiędzy poszczególnymi rozkładami ładunków nie przekraczają 5 % dla folii poliwęglanowej polaryzowanej w temperaturze 373 K.

9. Podsumowanie

Praca dotyczy aktualnego tematu zaniku ładunku przestrzennego w dielektrykach stałych. Istnieje wiele metod badawczych zaniku ładunku przestrzennego. Można do nich zaliczyć metody termiczne, akustyczne, elektrooptyczne, techniki skaningowe i mikroskopowe. W prezentowanej pracy omawiane są współczesne, niedestrukcyjne termiczne i akustyczne metody pomiaru rozkładu ładunku przestrzennego. Są to metody obecnie najczęściej stosowane do oceny ładunku przestrzennego i dynamiki jego zmian np. w izolacji wysokonapięciowych kabli XLPE. Stosowane są również bezpośrednio na liniach produkcyjnych np. przy produkcji folii polimerowych, wszędzie tam, gdzie występują zagrożenia związane z ładunkiem elektrostatycznym. Metody te opierają się na badaniu odpowiedzi cieplnych lub mechanicznych próbki. Dają one informację tylko na temat całkowitej gęstości ładunku. Obecnie nie istnieją metody pozwalające na rozdział ładunku całkowitego na ładunek swobodny i polaryzację w dielektrykach stałych.

Celem tej pracy było opracowanie metody badawczej, pozwalającej na rozróżnienie ładunków swobodnych i wolnorelaksacyjnej polaryzacji w ładunku przestrzennym.

Rozróżnienie pomiędzy ładunkiem swobodnym i wolnorelaksacyjną polaryzacją jest nie tylko problemem poznawczym ale także rozszerzy możliwości technologiczne w zakresie współczesnych materiałów elektroaktywnych: elektretów, ferroelektryków, piezo- i piroelektryków. Wielu autorów twierdzi, iż właściwości elektretowe materiałów dielektrycznych wiążą się bezpośrednio z istnieniem ładunku swobodnego, natomiast wolnorelaksacyjna polaryzacja odpowiada za właściwości piezoelektryczne i piroelektryczne.

Aby zrealizować cel postawiony w pracy, zastosowano nową metodę elektroakustyczną w wersji skokowej (SEA) i termicznie stymulowaną depolaryzację (TSD). Połączenie tych dwóch metod oraz znajomość konduktywności próbki, wyznaczanej konwencjonalną metodą w układzie trójelektrodowym, pozwoliły na rozróżnienie ładunku swobodnego i polaryzacji wolnorelaksacyjnej w takich materiałach jak: poliwęglan PC, politetylen tereftalanowy PET oraz poliimid PI co potwierdza poprawność postawionej na wstępie tej pracy tezy. Wybór tych materiałów nie był przypadkowy - do badań wyselekcjonowano dielektryczne materiały polarne, w postaci folii, w których na pewno istnieje polaryzacja wolnorelaksacyjna.

Dla próbek PC przedstawiono wpływ temperatury elektryzacji na krzywe zaniku ładunku swobodnego i polaryzacyjnego. W tym przypadku, obserwuje się stałą wartość ładunku całkowitego, wynikającą ze zmian ładunku swobodnego i polaryzacji w dwóch warstwach. Może to wyjaśniać mechanizm gromadzenia ładunku w próbce, gdyż stała wartość ładunku całkowitego jest determinowana wpływem ładunków polaryzacyjnych w dielektryku. Badania wykonane dla folii PC elektryzowanej napięciem przeciwnym o tej samej wartości wskazują, że profile tych ładunków praktycznie różnią się tylko znakiem.

Dla próbek folii PET pokazano wpływ napięcia elektryzacji na charakter krzywych zaniku ładunków. Elektryzację przeprowadzono w układzie powietrznej triody w temperaturach 440 K i 298 K oraz w jednym przypadku bez napięcia na siatce w temperaturze 298 K. Badania przeprowadzono dla folii o grubości 36 μm i 80 μm . I choć folie różniły się grubością, to profile zaniku ładunków są zbliżone z powodu podobnych rozkładów pola elektrycznego. Ładunek swobodny i ładunki polaryzacyjne w PET zanikają w różny sposób, ale w każdym przypadku ładunek całkowity jest stabilny i zaczyna zanikać po przekroczeniu temperatury 370 K.

W przypadku stosowania czujnika ceramicznego LiNbO_3 , grubego w sensie akustycznym, maksymalna temperatura pomiaru to 473 K. Temperatura ta jest w części podyktowana możliwościami komory pomiarowej wykonanej z aluminium jednak przede wszystkim ogranicza ją temperatura pracy czujnika. Choć pomiary metodą E-j można prowadzić do tak wysokiej temperatury, to w przypadku PI jest to i tak zbyt niska temperatura do rozładowania próbki. Ładunki polaryzacyjne zanikają już w temperaturze 330 K, natomiast nie jest możliwy do uzyskania zanik ładunku swobodnego i całkowitego. Temperaturowe profile tych ładunków są sobie równe i nie zanikają nawet w temperaturze 453 K. Brak zupełnego zaniku ładunków dla temperatury 450 K wynika z bardzo wysokiej temperatury zeszklenia poliimidu, a zatem bardzo wysokiej maksymalnej temperatury jego pracy. Można sądzić, że powyższy mechanizm tłumaczy występowanie bardzo trwałego ładunku na foliach z tego materiału, nawet nie poddawanych celowej elektryzacji.

W rozdziale 8.5 podjęto próbę analizy problemu powtarzalności otrzymanych wyników. Jednym z podstawowych założeń metody E-j jest to, że 3 analizowane jednocześnie próbki są identyczne pod względem materiałowym, jak też posiadają identyczne rozkłady ładunków i polaryzacji. W praktyce jednak założenie to jest trudne do spełnienia. Próbki mogą różnić się nieznacznie grubością, mogą zawierać niejednorodności i zanieczyszczenia. Mogą nieznacznie różnić się też stałą dielektryczną oraz konduktywnością. Dodatkowo, nawet pomiędzy poszczególnymi próbkami

przygotowanymi z jednej partii materiału, występują różnice w temperaturowych współczynnikach zmian tych wielkości. Ponadto, w metodzie SEA każda dwuwarstwowa próbka była badana dwukrotnie, aby wyeliminować zwiś sygnału rejestrowanego przez oscyloskop oraz odbicia fal. Niepewność pomiaru w tym przypadku oszacowano na 20%.

Metoda SEA jest efektywną metodą badania ładunku przestrzennego w dwuwarstwowych elektretach. Wydaje się, iż odwracanie i zamiana napięć przy drugim badaniu daje poprawne rezultaty dla układu dwuwarstwowego dielektryków. Separacja obwodu wysokonapięciowego od pomiarowego i szybkość pomiaru to główna zaleta tej metody. Natomiast jej wadą jest znaczne tłumienie, odbicia sygnału wzdłuż toru pomiarowego i mała rozdzielczość. Parametr ten stanowi często problem dla wśród badaczy wykorzystujących tę metodę. W przypadku metody elektroakustycznej to właśnie czas narostu impulsu oraz dyspersja sygnału akustycznego określają rozdzielczość metody.

Równoczesne pomiary metodami SEA i TSD prowadzą do rozróżnienia ładunku swobodnego i wolnorelaksacyjnej polaryzacji, potwierdzając tezę tej pracy, ale również, pozwalają na określenie lokalnych składowych prądu TSD. Proponowana metoda E-j pozwala rozłożyć termostymulowany prąd na składowe lokalne gęstości prądów w poszczególnych warstwach badanej próbki. Są to trzy składowe gęstości prądu: przesunięcia, przewodnictwa i wolnorelaksacyjnej depolaryzacji.

Dielektryki aktywne mają coraz większe znaczenie w technice ze względu na wykorzystanie ich właściwości elektretowych oraz piezo-, piro- i ferroelektrycznych w czujnikach i materiałach inteligentnych. Wydaje się, iż wykorzystanie nanostruktur do wytwarzania tych materiałów spowoduje dalszy wzrost ich znaczenia w technice. Aktywne materiały dielektryczne jako nadajniki i odbiorniki fal ultradźwiękowych stosowane są już w medycynie, biologii, ekologii, nawigacji, a także w aplikacjach militarnych. Właściwości dielektryków aktywnych zależą od wewnętrznej struktury ładunków: swobodnego i polaryzacyjnego w dielektryku, dlatego tak ważna jest ocena dielektryków pod względem znajomości takich parametrów jak ładunek swobodny i wolnorelaksacyjna polaryzacja.

10. Literatura

- [1] K. Fukunaga, *Industrial Application of Space Charge Measurement in Japan*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 15, No. 5, pp. 6-18, 1999.
- [2] F. Kostrubiec, *Podstawy fizyczne materiałoznawstwa dla elektryków*, Politechnika Łódzka 1999.
- [3] P. Żyłka, T. Krause, *Warstwowe struktury elastomerów elektroaktywnym z ładunkiem przestrzennym*, Przegląd elektrotechniczny – Konferencje, Będlewo 2006 (w druku).
- [4] J. Lewiner, *Evolution of experimental techniques for the study of the electrical properties of insulating materials*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-21, No 3, pp. 351-360, 1986
- [5] G. Damamme, C. Le Gressus, A. S. De Reggi, *Space charge characterization for the 21th century*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 4, No. 5, pp. 558-584, 1997.
- [6] E. Motyl, *The step-electro-acoustic method for observation of the interfacial charges in insulators*, Dielectric Material, Measurements and Applications Conference Publication, No. 473, IEE, 259-264, 2000.
- [7] S. Hole, T. Ditchi, J. Lewiner, *Non-destructive methods for space charge distribution measurements: what are differences?*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 10, No. 4, pp. 670-677, 2003.
- [8] S. Malrieu, J. Castellon, *Space charge measurements by the Thermal Step Method: result in some polymers*, J. of Electr., 40&41, pp. 283-288, 1997.
- [9] E. Motyl, *Pressure methods of space charge measurement in dielectrics*, J. of Electr. 40&41, pp. 469-476, 1997.
- [10] R. Kacprzyk, *Wybrane zagadnienia badań ładunku przestrzennego i jego zaniku w dielektrykach stałych*, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, 2004.
- [11] G. M. Sessler, *Charge storage in dielectrics*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 24, No. 3, pp. 395-402, 1989.
- [12] M. Goel, *Electret sensors, filters and MEMS devices: New challenges in materials research*, Current Science, Vol. 85, No. 4, pp. 443-453, 2003.

- [13] M. Mudarra, A. Jouhama, J. Belana, A. Toureille, *Study of poly(methyl methacrylate) relaxations by thermally stimulated currents and the thjermal step method*, Polymer 40, pp. 6977-6983, 1999.
- [14] Motyl E. *Measurements of interfacial charges in layered PTFE using step electroacoustic technique*, J. of Electr. 51-52, 522-529, 2001.
- [15] J. B. Bernstein, *Analysis of the electrically stimulated acoustic-wave method for observing space charge in semi-insulating films*, Phys. Rev. B, vol. 44, No. 19, 10804-10814, 1991.
- [16] R. Liu, T. Takada, N. Takasu, *Pulsed electr-acoustic method for measurement of space charge distribution in power cables under both DC and AC electric fields*, J. Phys. D: Appl. Phys. 26, 986-993, 1993.
- [17] P. Morshuis, M. Jeroense, *Space Charge Measurements on Impregnated Paper: A Review of the PEA Method and a Discussion of Result*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 13, No. 3, 26-35, 1997.
- [18] T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe, T. Takada, C. M. Cooke, *Measurement of Spatial Charge Distibution in Thick Dielectrics Using the Pulsed Electroacoustic Method*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 23, No. 3, 433-439, 1988.
- [19] Y. Li, M. Yasuda, T. Takada, *Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 1, No. 2, 188-195, 1994.
- [20] Y. Tanaka, H. Kitajima, M. Kodaka, T. Takada, *Analysis of conduction current in e-beam irradiated PMMA based on simultaneous measurement of TSC and space charge distribution*, 6th Spacecraft Charging technology Conference, AFRL-VS-TR_20001578, pp. 135-138, 2000.
- [21] T. Takada, *Acoustic and Optical Methods for Measuring Electric Charge Distributions in Dielectrics*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 6, No.5, 519-547, 1999.
- [22] E. Motyl, *Zalety i wady metody ESAW w badaniu rozkładu ładunku w izolacji elektrycznej*, V Ogólnopolskie Sympozjum Inżynieria Wysokich Napięć, Poznań – Kiekrz, 281-287, 2000.
- [23] N. H. Ahmed, N. N. Srinivas, *Review of Space Charge Measurement in Dielectric*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 4, No. 5, 644-656, 1997.

- [24] P. Żyłka, *Stanowisko do pomiarów metodą E-j: skomputeryzowany system pomiarowy i oprogramowanie sterujące*, Raport z serii SPRAWOZDANIA nr SPR-3/2004, Politechnika Wrocławska, 2004.
- [25] J. M. Alison, *A high field pulsed electro-acoustic apparatus for space charge and external circuit current measurement within solid insulators*, Meas. Sci. Technol. 9, 1737-1750, 1998.
- [26] J. Lewiner, S. Holé, T. Ditchi, *Pressure Wave Propagation Methods: a Rich History and a Bright Future*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 12, No. 1, 114-126, 2005.
- [27] T. Takada, Y. Tanaka, N. Adachi, X. Qin, *Comparison Between the Pea Method and the PWP Method for Space Charge Measurement in Solid Dielectrics*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 5, No. 6, 944-951, 1998.
- [28] E. Motyl, T. Krause, *Application of TSD and SEA Methods for Measurement of Space Charge and Polarisation in PET Electrets*, Proc. 7th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, Japan, vol. 3. Piscataway, NJ: IEEE, pp. 900-903, 2003.
- [29] R. J. Fleming, *Space Charge Profile Measurement Techniques: Recent Advanced and Future Directions*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 12, No. 5, 967-978, 2005.
- [30] T. Maeno, *Portable Space Charge Measurement System Using the Pulsed Electrostatic Method*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 10, No. 2, 331-335, 2003.
- [31] E. Motyl, *Badanie przestrzennego rozkładu ładunku w dielektrykach metodą elektrycznie stymulowanej fali akustycznej*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Matematyka-Fizyka z. 87, 95-103, 1999.
- [32] W. R. Smyth, *Static and dynamic electricity*, A Summa Book, NY, 1989.
- [33] M. Wadamori, M. Fukuma, T. Maeno, K. Fukunaga, M. Nagao, *Proposal of Numerical Analysis Model of Acoustic Wave Propagation and Generation on PEA Method*, 7th Inter. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 863-866, 2003.
- [34] R. Bodega, P. H. F. Morshuis, J. J. Smith, *Space Charge Signal Interpretation in a Multi-layer Dielectric Tested by Means of the PEA Method*, 8th IEEE Inter. Conf. on Solid Dielectrics (ICSD 2004), Toulouse, France, 2004

- [35] M. Fukuma, T. Maeno, K. Fukunaga, M. Nagao, *High Repetition Rate PEA System for In-situ Space Charge Measurement During Breakdown Test*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 11, No. 1, 155-159, 2004.
- [36] T. Takada, Y. Li, *Progress in Space Charge Measurement of Solid Insulation Materials in Japan*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 10, No. 5, 16-28, 1994.
- [37] T. Maeno, K. Fukunaga, *High-resolution PEA Charge Distribution Measurement System*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 3, No. 6, 754-757, 1996.
- [38] K. Fukunaga, *Innovative PEA Space Charge Measurement Systems for Industrial Applications*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 20, No. 2, 18-26, 2004.
- [39] J. B. Bernstein, *Improvements to the Electrically Stimulated Acoustic Wave Method for Analyzing Bulk Space Charge*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 27, No. 1, 152-161, 1992.
- [40] E. Motyl, *Ładunek przestrzenny w dielektrykach stałych. Analiza metod pomiarowych*. Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, 2000.
- [41] G. F. Leal Ferreira, M. T. Figueiredo, *Corona charging of electrets*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 27, No. 4, pp. 719-738, 1992.
- [42] K. Matsui, Y. Tanaka, T. Takada, T. Fukao, K. Fukunaga, T. Maeno, J.M. Alison, *Space Charge Behavior in Low-density Polyethylene at Pre-breakdown*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 12, No. 3, 406-415, 2005.
- [43] K. Fukunaga, T. Maeno, K. Okamoto, *Three-dimensional space charge observation of ion migration in a metal-base printed circuit board*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 10, No. 3, 458-462, 2003.
- [44] X. Wu, G. Chen, A. E. Davis, Y. Tanaka, S. J. Sutton, S. G. Swingler, *Space charge measurements in polyethylene under DC and AC operating conditions using PEA technique*, Dielectric Materials, Measurement and Applications Conference Publication No. 473, pp. 57-62, © IEE 2000.
- [45] M. Fu, G. Chen, A. E. Davies, Y. Tanaka, T. Takada, *A Modified PEA Space Charge Measuring System for Power Cables*, Proc. 6th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, Xi'an, 104-107, 2000.
- [46] M. P. Cals, J. P. Marque, C. Alquie, *The Pressure-pulse Method for Measuring Space-charge Distribution in Irradiated Insulators*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 24, No. 6, pp. 999-1003, 1989.

- [47] T. Ditchi, C. Alquie, J. Lewiner, E. Favrie, R. Jocteur, *Electrical Properties of electrode/polyethylene/electrode structures*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 24, No. 3, pp. 403-408, 1989.
- [48] Y. Zhang, J. Li, X. Qin, Z. Xia, *Research of Space Charge in Solid Dielectrics in China*, Proc. of the 6th Int. Conf. on Prop. and Application of Dielectric Materials, Xian, China, pp. 75-78, 1999.
- [49] J. Lewiner, *Direct determination of space charge distribution in dielectrics: the pressure wave propagation method*, Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Proc. of 3rd Inter. Conf. on, pp. 548-556, 1989.
- [50] R. Bodega, P. H. F. Morshuis, J. J. Smith, *Electrostatic Force Distribution in a Multi-layer Dielectric Tested by Means of the PEA Method*, 8th Inter. Confer. on Solid Dielectrics (ICSD 2004), Toulouse, France, 2004
- [51] P.C. Mehendru, K. Jain, J. P. Agarwal, *High temperature relaxations of polycarbonate thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys., 13, pp. 1497-1501, 1980.
- [52] A. Toureille, P. Notinger Jr, N. Vella, S. Malrieu, J. Castellon, A. Agnel, *The Thermal Step Technique: an Advanced Method for Studying the Properties and Testing the Quality of Polymers*, Polymer Inter., 46, pp. 81-92, 1998.
- [53] P. Nothingher jr., S. Agnel, A. Toureille, *Thermal Step Method for Space Charge Measurement under Applied dc Field*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 8, No. 6, 2001, pp. 985-994.
- [54] G. M. Sessler, *Electrets, Third edition, In two volume*, vol. 1, Laplasian Press Series on Electrostatics, 1998.
- [55] A. S. DeReggi, C. M. Guttman, F. I. Mopsik, G. T. Davis, M. G. Broadhurst, *Determination of Charge or Polarization Distribution across Polymer Electrets by the Thermal Pulse Method and Fourier Analysis*, Phys. Rev. Letterers, vol. 40, No. 6, pp. 413-416, 1978.
- [56] H. Amjadi, G. M. Sessler, *Charge Distribution in Thin Inorganic Electret Layers*, *Electrical Insulating and Dielectric Phenomena*, Annual Raport., Conference on, 532-535, 1995.
- [57] J. Denslay, R. N. Hampton, M. Henriksen, D. K. Das Gupta, A. Toureille, R. Hegeberg, T. Takada, C. Alquie, J.T. Holboell, C. Ie Gressus, S. Gubański, G. Damanne, T. Tanaka, M. Nagao, *Space charge measurements techniques: a review*, Electra No. 187, pp. 75-89, 1999.

- [58] E. Neagu, D. K. Das-Gupta, *Thermally stimulated discharge current studies of corona-charged tefzel*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 24, No. 3, pp. 489-494, 1989.
- [59] Y. Zhang, J. Li, Z. Peng, X. Qin, Z. Xia, *Research of Space Charge in Solid Dielectrics in China*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 17, No. 5, 25-30, 2001.
- [60] T. Sumimoto, Y. Li, J. Shinagawa, T. Nakagawa, *Study of space charge behavior in XLPE cable by pressure wave propagation method*, Proc. of 1998 Inter. Symp. on Electrical Insulation Materials., pp. 541-544, 1998.
- [61] T. Takada, Y. Satoh, Y. Tanaka, *Comparision between PWP Method using Piezo-electric Transducer and PEA Method*, 9th Inter. Symp. on Electrets (ISE 9), pp. 355-360, 1996.
- [62] G. Blaise, *Course of lectures on dielectric material*, materiały wykładowe, IEL Oddział Wrocław, 2005.
- [63] S. B. Lang, *Laser Intensity Modulation Method (LIMM): Review of the Fundamentals and a New Method for Data Analysis*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 11, No. 1, 3-12, 2004.
- [64] E. R. Neagu, J. S. Hornsby, D. K. Das-Gupta, *Polarization and Space Charge in Thermally Poled Polyvinylidene Fluoride (PVDF)*, 10th Int. Symp. on Electrets (ISE 10), pp. 87-90, 1999.
- [65] D. K. Das-Gupta, J. S. Hornsby, *Laser Intensity Modulation Method (LIMM) An Analysis and Numerical Modification*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 26, No. 1, 63-68, 1991.
- [66] S. Bauer, S. Bauer-Gogonea, *Current Practise in Space Charge and Polarization Profile Measurements Using Thermal Techniques*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., vol. 10, No. 5, pp. 883-902, 2003.
- [67] R. J. Fleming, M. Mølby Henriksen, M. Henriksen, J. Holbøll, *LIPP nad PEA space-charge measurement on LDPE*, IEEE 5th Inter. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 234-238, 1995.
- [68] T. Mizutani, *Space charge distribution in insulating polymers*, 8th Inter. Symp. on Electrets (ISE 8), pp. 163-169, 1994.
- [69] D. K. Das-Gupta, J. S. Hornsby, *Comparision of Charge Distribution in FEP Measured with Thermal Wave and Pressure Pulse Techniques*, 8th Inter. Symp. on Electrets (ISE 8), pp. 188-193, 1994.

- [70] G. Chen, M. A. Brown, A. E. Davies, C. Rochester, I. Doble, *Investigation of space charge formation at polymer interface using laser induced pressure pulse technique*, 9th Inter. Symp. on Electrets (ISE 9), pp. 285-290, 1996.
- [71] X. Wu, G. Chen, A.E. Davies, *Space Charge Measurement in Polymeric HV Insulating Material*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 8, No. 4, pp. 725-730, 2001.
- [72] T. Krause, E. Motyl, *Pomiary ładunku swobodnego i polaryzacji w izolacji elektrycznej za pomocą metody E-j*, Przegląd elektrotechniczny – Konferencje v. 2, 1/2004, 132-134, Będlewo 2004.
- [73] S. Hole, C. Alquie, J. Lewiner, *Measurement of Space-charge Distributions in Insulators under Very Rapidly Varying Voltage*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 4, No. 6, pp. 719-724, 1997.
- [74] J. Hesse, *Charges and Dipoles in Polyethylene Terephthalate: Pyro- and Piezoelectrical and TSD Investigations*, Diploma Thesis, Institute of Physics, University of Potsdam, 1999.
- [75] W. Eisenmenger, H. Schmidt, B. Dehlen, *Space charge and dipoles in polyvinylidene fluoride*, Braz. J. Phys. vol. 29, No. 2, p. 295-305, 1999.
- [76] T. Hoshino, M. Maeda, T. Takada, *Measurement of electric field distributions in polymer insulating materials under high dc voltage stress*, Proc. of the 3rd Inter. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 239-243, 1989.
- [77] Z. Bajorski, S. Dołżycki, R. Kurdziel, A. Skopec, *Elektryczność i magnetyzm, Wydanie trzecie*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1990.
- [78] *PN88/E-004405: Materiały elektroizolacyjne stałe. Pomiary rezystancji*. PKN.
- [79] E. Motyl, T. Krause, *Measurement of frozen-in polarization in polycarbonate films*, Proc. of the 10th INSUCON Inter. Electrical Insulation Conference, Birmingham, UK, pp. 139-144, 2006.
- [80] T. Takada, J. Holboell, A. Toureille, J. Densley, N. Hampton, J. Castellon, R. Hegerberg, M. Henriksen, G. C. Montanari, M. Nagao, P. Morshuis, *Guide for Space Charge Measurements in Dielectrics and Insulating Materials*, Technical Brochure 288, No. 223, Electra 53, 2005.
- [81] J. van Turnhout, *Thermally Stimulated Discharge of Polymeric Electrets*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [82] M. A. Noras, *Charge Detection Methods for Dielectrics- Overview*, Trek Application Note, No. 3005, pp. 1-3, 2003.

- [83] R. E. Collins, *Practical application of the thermal pulsing technique to the study of electrets*, J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 6, 3973-2986, 1980.
- [84] T. Maeno, *Three-dimensional PEA Charge Measurement System*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 8, No. 5, 845-848, 2001.
- [85] T. Mizutani, *Space Charge Measurement Techniques and Space Charge in Polyethylene*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., Vol. 1, No. 5, pp. 923-933, 1994.
- [86] R. E. Collins, *Distribution of charge in electrets*, Appl. Phys. Letters, Vol. 26, No. 12, pp. 675-677, 1975.
- [87] C. B. Luscik, *K teorii termiceskiego wyswiecivania*, Doklady AN SSSR, vol. 101, pp. 641, 1955.
- [88] E. Motyl, T. Krause, *Real Charges and Frozen-in Polarization in PET Electrets*, Proc. 12th Int. Symp. on Electrets, Salvador Bahia Brazil pp. 900-903, 2003.
- [89] *Product Data Sheet GE Plastics Structured Product Lexan® 8A35 Film*, www.GEStructuredProducts.com.
- [90] T. Krause, S. Laskowski, J. Kubiak, *Badania rozkładu ładunku przestrzennego w dwuwarstwowych elektretach PTFE metodą SEA*, III konferencja Naukowa Studentów Referaty. Tom 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, str.27-33, 2005.
- [91] T. Krause, *Zanik ładunku przestrzennego w poliwęglanie podczas rozładowania termostymulowanego*, Przegląd elektrotechniczny – Konferencje, Będlewo 2006 (w druku).
- [92] G. M. Sessler, B. Hahn, D. Yoon, *Electrical conduction in polyimide films*, J. Appl. Phys., Vol. 60, No. 1, pp. 318-326, 1986.
- [93] E. Sugimoto, *Applications of Polyimide Films to the Electrical and Electronic Industries in Japan*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 5, No. 1, pp.15-23, 1989.
- [94] J. Rydzewski, *Pomiary oscyloskopowe*, WNT Warszawa, 1994.
- [95] E. R. Neagu, R. Neagu, *The determination o relaxation parameters and their distributions using thermally stimulated discharge current measurements*, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 2298-2303, 2002.
- [96] V. Hronsky, J. Murin, *Thermally stimulated depolarization and mechanical relaxation study of glass transition in polyvinylidene fluoride*, Acta Physica Slovaca, vol. 52, No. 2, 91-100, 2002.
- [97] K-S. Suh, J. Tanaka, D. Damon, *What is TSC?*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 8, No. 6, pp. 13-20, 1992.

- [98] G. M. Sessler, *Electrets: recent developments*, J. of Electr. Vol. 51-52, pp. 137-145, 2001.
- [99] T. Pop, I. Pop, D. Ionescu, R. Ispasoiu, S. Cotescu, M. Marza, *Dielectric characterization of some low permittivity polymers by thermally stimulated depolarization current method*, Microelectr. Engin. 33, pp. 385-393, 1997.
- [100] R. E. Collins, *Measurement of charge distribution in electrets*, Rev. Sci. Instrum., Vol. 48, No. 1, pp. 83-91, 1977.
- [101] S. Hole, J. Lewiner, *Direct measurement of trapped and free charge distribution in semiconductors*, Appl. Phys. Letters, Vol. 84, No. 8, pp. 1308-1310, 2004.
- [102] E. Motyl, *Ładunek przestrzenny w izolacji uwarstwionej*, V Seminarium Techniczne Materiały i Układy Elektroizolacyjne w Przemysle, 81-86, 2000.