

**БЕСКОНТАКТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ШИРОКОМ
ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНОМ ИНТЕРВАЛЕ**

А. П. НЕСТЕРЕНКО, Ю. М. АННЕНКОВ

(Представлена научным семинаром электрофизической лаборатории НИИ
радиационной физики ТПИ)**Введение**

Впервые этот метод был предложен Герцем [1] в 1881 году. Лер-тес [2] применил его для исследования электропроводности некоторых органических веществ.

В 1960 году Томойя Огава [3] разработал теорию метода применительно к диэлектрическим потерям, электропроводности (σ) и диэлектрической постоянной (ϵ) для полупроводников и диэлектриков.

Как показали некоторые исследования [3—7], теория находится в довольно хорошем согласии с экспериментами, проведенными для самых различных веществ.

Пожалуй, единственным методом исследования электрических свойств полупроводников и диэлектриков на инфранизких частотах является бесконтактный метод. Он дает возможность изучать поляризационные процессы как с большим, так и малым временем релаксации, разделить мнимую и действительную части диэлектрической проницаемости, свободен от контактного влияния на измеряемые параметры, в работе прост, надежен, легко автоматизируется.

Выполненные ранее эксперименты [3—7] проводились в широком частотном диапазоне при комнатной температуре.

Настоящая статья посвящена практической проверке применения данного метода для измерения электрических свойств щелочно-галоидных кристаллов шарообразной формы в широком частотном (10^{-4} — 10^2) Гц и температурном (20—400°С) диапазоне.

Теория

Принцип бесконтактного метода [3] заключается в том, что во вращающемся электрическом поле на тонкой нити подвешивается образец, поворачиваемый вокруг оси подвеса скручивающим усилием, пропорциональным электропроводности (σ) или мнимой части комплексной диэлектрической постоянной (ϵ''), а усилие, оказываемое на образец линейно-поляризованным полем, пропорционально действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ').

Выражения для комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) на основании уравнений Максвелла записываются в виде

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1a)$$

или

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\sigma/\omega. \quad (16)$$

Если угловая частота ω приложенного электрического поля мала, то скручивающее усилие $\bar{T}$ в образце, помещенном в однородное поле с напряженностью $\bar{E}_0$, представляется выражением

$$\bar{T} = V_s (\bar{P}_s^* \times \bar{E}_0), \quad (2)$$

где $\bar{P}_s^*$ и V_s есть вектор поляризации и объем образца соответственно.

Как известно, вектор поляризации $\bar{P}_s^*$ дается формулой

$$\bar{P}_s^* = \frac{(\varepsilon_s^* - \varepsilon_0^*)}{1 + L(\varepsilon_s^* - \varepsilon_0^*)} \bar{E}_0, \quad (3)$$

где L и ε_s^* есть деполяризационный фактор и комплексная диэлектрическая постоянная исследуемого вещества соответственно; ε_0^* — комплексная диэлектрическая постоянная среды, в которой проводится измерение.

Деполяризационный фактор L определяется формой образца. В частности, для шарообразных, изотропных, неполярных диэлектриков $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3\varepsilon_0}$, где L_x, L_y, L_z — проекции вектора деполяризационного фактора на оси координат X, Y, Z соответственно.

Для других форм образцов, а также для анизотропных веществ L определяются экспериментально. Так как диэлектрические потери окружающей среды малы, то $\varepsilon_0^* \simeq \varepsilon_0$.

Из выражений (1а, 1б и 3) следует

$$\bar{P}_s^* = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0 - i\varepsilon''}{1 + L(\varepsilon_s - \varepsilon_0) - iL\varepsilon''} E_0 \quad (4а)$$

или

$$\bar{P}_s^* = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0 - i\sigma/\omega}{1 + L(\varepsilon_s - \varepsilon_0) - iL\sigma/\omega} E_0. \quad (4б)$$

Приведенные соотношения свидетельствуют о том, что уравнение (4б) используется тогда, когда электропроводность („ σ “) преобладает над мнимой частью диэлектрической проницаемости (ε'') и наоборот.

Рассмотрим случай, соответствующий условию $\sigma > \varepsilon''$. Представим действительную и мнимую части комплексной поляризации $\bar{P}_s^*$ в явном виде. Тогда выражение (4б) примет следующий вид

$$\bar{P}_s^* = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_0) + L[(\varepsilon_s - \varepsilon_0)^2 + (\sigma/\omega)^2]}{[1 + L(\varepsilon_s - \varepsilon_0)]^2 + (L\sigma/\omega)^2} E_0 - i \frac{\sigma/\omega}{[1 + L(\varepsilon_s - \varepsilon_0)]^2 + (L\sigma/\omega)^2} E_0. \quad (5)$$

Так как вращающееся вокруг оси Z внешнее поле E_0 изменяется по синусоидальному закону, оно представится компонентами

$$\begin{aligned} E_{0x}, E_{0y}, E_{0z} \\ E_{0x} &= E_x \exp(i\omega t), \\ E_{0y} &= E_y \exp i(\omega t - \alpha), \\ E_{0z} &= 0. \end{aligned}$$

Тогда мнимая и действительная части комплексной поляризации будут иметь компоненты $P'_{sx}; P''_{sx}; P'_{sy}; P''_{sy}$

$$P''_{sx} = E_x \frac{\sigma_x/\omega}{[1 + L_x(\varepsilon_x - \varepsilon_0)]^2 + (L_x \sigma_x/\omega)^2};$$

$$P'_{sx} = E_x \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_0) + L_x[(\varepsilon_x - \varepsilon_0)^2 + (\sigma_x/\omega)^2]}{[1 + L_x(\varepsilon_x - \varepsilon_0)]^2 + (L_x \sigma_x/\omega)^2};$$

„Y“-компоненты представляются аналогичными выражениями.

Момент вращения $\bar{T}_z$ выразится уравнением

$$\begin{aligned} \bar{T}_z = & \frac{1}{2} V_s E_x E_y \left\{ \frac{\sigma_x/\omega}{[1 + L_x(\varepsilon_x - \varepsilon_0)]^2 + (L_x \sigma_x/\omega)^2} + \right. \\ & \left. + \frac{\sigma_y/\omega}{[1 + L_y(\varepsilon_y - \varepsilon_0)]^2 + (L_y \sigma_y/\omega)^2} \right\} \sin \alpha + \\ & + \frac{1}{2} V_s E_x E_y \left\{ \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_0) + L_x[(\varepsilon_x - \varepsilon_0)^2 + (\sigma_x/\omega)^2]}{[1 + L_x(\varepsilon_x - \varepsilon_0)]^2 + (L_x \sigma_x/\omega)^2} - \right. \\ & \left. - \frac{(\varepsilon_y - \varepsilon_0) + L_y[(\varepsilon_y - \varepsilon_0)^2 + (\sigma_y/\omega)^2]}{[1 + L_y(\varepsilon_y - \varepsilon_0)]^2 + (L_y \sigma_y/\omega)^2} \right\} \cos \alpha. \end{aligned} \quad (6)$$

Для изотропного шарообразного образца $\varepsilon_x = \varepsilon_y$, $\sigma_x = \sigma_y$, $L_x = L_y$, $E_x = E_y$ и вращающий момент образца, создаваемый переменным внешним полем, представится уравнением

$$\bar{T}_z^R = VE^2 \frac{\sigma/\omega}{[1 + L(\varepsilon_s - \varepsilon_0)]^2 + (L\sigma/\omega)^2}. \quad (7)$$

Вращающий момент, созданный линейнополяризованным полем, представляется действительной частью уравнения (6). Откуда

$$\bar{T}_z^L = 0. \quad (8)$$

Дифференцируя уравнение (7) по частоте (условие максимума), получим выражение для $\omega_{\max}$

$$\omega_{\max} = \frac{\sigma}{[1 + L(\varepsilon_s - \varepsilon_0)]^2}. \quad (9)$$

Из формул (7) и (9) следует

$$\bar{T}_{\max}^R = VE^2 \frac{1}{L[1 + L^2(\varepsilon_s - \varepsilon_0)]^2}. \quad (10)$$

Формула (10) показывает, что $\bar{T}_{\max}^R$ не является функцией „ σ “. При частотах поля $\frac{\omega}{\omega_{\max}} \gg 1$ выражение $L^2(\varepsilon_s - \varepsilon_0)^2 + (L\sigma/\omega)^2 \ll 1$, тогда формула (7) принимает простой вид

$$\bar{T}_z^R = VE^2 \sigma/\omega. \quad (11)$$

Из уравнения (11) легко определить „ σ “, зная $\bar{T}_z^R$, который рассчитывается или непосредственно измеряется в процессе эксперимента.

Если в значение вращающего момента $\bar{T}_{\max}^R$ (7) частоту записать в виде $f = \omega/\omega_{\max}$, то оно примет следующее выражение:

$$\bar{T}_z^R = V_s \bar{E}_0^2 \left\{ \frac{1}{L[1 + L(\varepsilon_s - \varepsilon_0)]} \right\} \frac{f}{1 + f^2}. \quad (12)$$

Так как $\omega/\omega_{\max} = \omega\tau$ (τ — время релаксации), то уравнение (12) можно записать так

$$\bar{T}_z^R = V_s E_0^2 \left\{ \frac{1}{L [1 + L (\varepsilon_s - \varepsilon_0)]} \right\} \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что вращающий момент $\bar{T}_z^R$ пропорционален мнимой части комплексной диэлектрической постоянной, и при частоте $\omega_{\max}$ наблюдается дисперсия. Как показали Гросс и Гро-нер [5], эта дисперсия может оказаться „ложной“ в том случае, если „ σ “ будет преобладающей над мнимой частью диэлектрической проницаемости (ε'').

Критерием истинности измеряемых параметров является эксперимент, проведенный бесконтактным методом и сопоставимый с данными, полученными другими методами, в частности, мостовыми. В том случае, когда эксперименты по каким-либо причинам невозможно сопоставить, оценкой истинности может оказаться энергия активации ($E_{\text{акт}}$) релаксационного процесса, определяемая из смещения максимума в частотно-температурном диапазоне

$$E_{\text{акт}} = \frac{\ln \omega_1 - \ln \omega_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} K, \quad (14)$$

где T_1 и T_2 — температуры (K°) в максимуме пика при соответствующих частотах ω_1 и ω_2 ;
 K — постоянная Больцмана.

Экспериментальная установка

В принципиальном отношении разработанная нами установка мало чем отличается от предложенной ранее Гроссом и Гро-нером [4]. Основным ее отличием является то, что она позволяет вести измерения не только в частотном, но и температурном интервале ($20-400^\circ C$) и производить автоматическую запись отклонения светового луча, непосредственно связанного с поворотом образца во вращающемся электрическом поле.

На рис. 1 изображено вертикальное сечение измерительной ячейки. Основные параметры системы: кварцевая нить $l=1$ м; $\varnothing=7$ мк; зеркальце ($0,5 \times 0,5$) см, весом 0,2 г, расстояние до шкалы измерения самописца 1 м.

На рис. 2 приведена схема автоматической следящей системы отсчета угла закручивания образца. Запись угла отклонения светового «зайчика» и температуры производится на диаграммной ленте потенциометра ЭПП-09-3М. Скорость нагрева — линейная — может регулироваться в широких пределах от $0,5^\circ$ до $20^\circ C$ в минуту.

Используя потенциометр ЭПВ-2 и систему реле, мы можем стабилизировать температуру во всем температурном интервале с максимальной погрешностью ($\pm 4^\circ C$).

Вращение электродов производится двигателем постоянного тока МИ-11Ф через систему редукторов и шкивов в диапазоне частот от 10^{-4} до 10^2 Гц. Частота фиксируется при помощи тахогенератора и стрелочного прибора (миллиамперметра) с максимальной погрешностью при частотах от 2 до 10^2 Гц ($\pm 2-3\%$). При низких частотах от 1 до 10^{-4} Гц частота фиксируется при помощи секундомера.

Постоянное напряжение подается на пару коллениарных вертикальных электродов от высоковольтного источника ВС-2500 и контролируется вольтметром источника. Электроды изготовлены из медных пластин, площадь каждого 4 см² (2×2), расстояние между ними 2,7 см.

Чтобы свести до минимума влияние механических помех на систему измерения, кварцевая нить крепится к верньерной головке опорной стальной трубки, которая монтируется на массивном стальном плато,

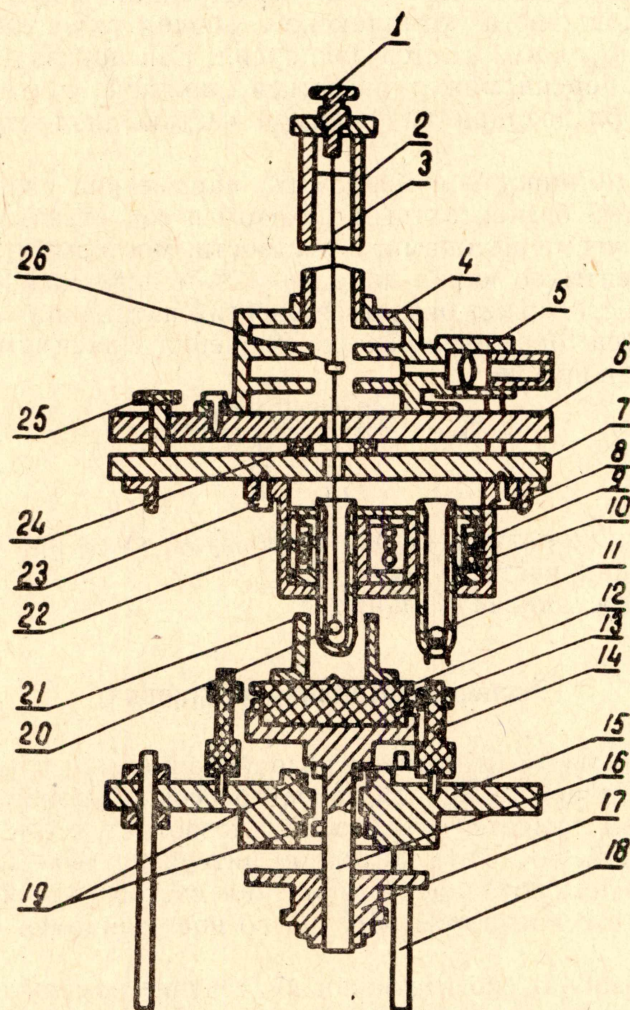


Рис. 1. Вертикальное сечение аппарата системы измерения вращающегося момента. 1 — верньерная головка, 2 — опорная металлическая трубка, 3 — кварцевая нить $\varnothing 7$ мк, 4 — камера с перегородками, 5 — оптическая система, 6 — монтажное регулируемое плато, 7 — металлическая, массивная полка, 8 — кронштейн, 9 — подвесная камера печи, 10 — спираль печи, 11 — термопара, 12 — контактные кольца, 13 — съемный фторопластовый диск, 14 — тефлоновый стержень с контактными щетками, 15 — металлическая опора, 16 — вращающаяся ось, 17 — шкив, 18 — опорные металлические регулирующие стержни, 19 — шарикоподшипник, 20 — образец, 21 — электрод, 22 — теплоизоляция печи, 23 — винты крепления камеры печи, 24 — теплоизоляция, 25 — выравнивающие винты, 26 — зеркальце

регулируемом тремя выравнивающими винтами в горизонтальной и вертикальной плоскости. Металлическая полка, поддерживающая монтажное плато, крепится на кронштейнах (в виде уголков), вмонтированных в массивную кирпичную стену.

При чувствительной системе вращающегося момента существенно изолировать образец от воздушного потока, производимого вращающимися электродами и тепловой конвекцией. Для этой цели был выбран

шарообразный образец и помещен в тонкостенную кварцевую трубку, посредством которой, к тому же, производится всесторонний нагрев образца (см. рис. 1). Во второй кварцевой трубке помещается образец с термопарой для контроля и регулирования температуры. Вторая термопара крепится непосредственно в температурном поле печи для более

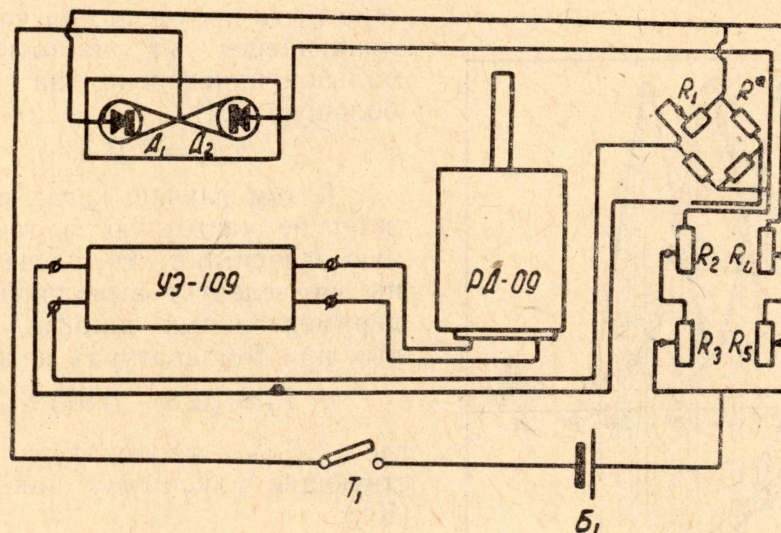


Рис. 2. Схема следящей системы отсчета угла закручивания образца. D_1 ; D_2 — фотодиоды ФД-3; УЭ-109 — электронный усилитель; РД-09 — реверсивный двигатель; T_1 — тумблер, $R_1 \div R_5$ — сопротивления (номиналы подбираются при настройке схемы); B_1 — источник постоянного тока (батарея, $U = 3,7 \text{ В}$)

точной регулировки. Такая конструкция аппаратуры удобна в эксплуатации, позволяет легко и быстро производить смену образцов и не требует частой регулировки подвесной системы.

Эксперимент

Эксперимент проводился на образцах KCl , выращенных по методу Киропулоса из солей марки «ч.д.а.». Образцы имели форму шара диаметром 1,0 см. Напряженность поля на обкладках вращающегося конденсатора была постоянной ($E = 3,7 \cdot 10^4 \text{ В/м}$). Исследования производились в воздушной среде. Скорость нагревания образцов не превышала 1°C в минуту.

На рис. 3, а изображена зависимость углового отклонения образца во вращающемся электрическом поле при изохронном нагреве от 20°C до 310°C при трех фиксированных частотах (0,01; 0,1; 2) Гц. Максимум пика с ростом частоты внешнего поля сдвигается в высокотемпературную область, при этом значительно увеличивается полуширина максимума, а его амплитуда остается постоянной. Характер пика релаксационный. Энергия активации процесса, вычисленная по формуле (14), равняется 0,92 эВ. Пики строго симметричны.

На рис. 3, б приведена температурная зависимость проводимости « σ » в KCl («ч.д.а.»). Кривая 4 рассчитана по формуле (11). Расчетные параметры ее (ω и Θ°) получены из данных рис. 3, а. Штрихпунктирные вертикальные линии показывают, каким значениям углов закручивания

образца и частотам электрического вращающегося поля соответствуют рассчитанные величины проводимости (на кривой 4, рис. 3, б). Параметры ω и Θ° , взятые выше горизонтальной отсекающей линии, не могут использоваться при расчете « σ », так как не будет выполняться условие применимости формулы (11).

Максимальное граничное значение угла Θ° , взятое на релаксационной кривой, при котором еще возможно применять формулу (11), должно быть получено при частоте, отличающейся от частоты максимальной дисперсии на величину большую [3].

$$f_i = 1/\sqrt{3}.$$

В том случае, когда пик выражает не частотную, а температурную зависимость Θ° , расчет величины « σ » следует выполнять из экспериментальных данных, полученных при температурах ниже T_i .

$$T_i \simeq (0,8 - 0,97) T_{\max},$$

где $T_{\max}$ — температура, соответствующая максимуму пика кривой (K°);

T_i — температура, при которой кривая дисперсии начинает отклоняться от экспоненциального закона.

Непостоянство значений T_i определяется увеличением площади дисперсионной кривой при повышении температуры за счет тепловой функции.

Вращающий момент $\bar{T}_z^R$, созданный в образце электрическим полем, равен механическому моменту сопротивления $T_{\text{мех}}$, возникающему при закручивании нити. Он определяется по формуле [8].

$$T_{\text{мех}} = \frac{\Pi^2 \cdot J \cdot \Theta}{T_0}, \quad (15)$$

где J — суммарный момент инерции образца и зеркальца;

T_0 — период колебания образца без поля.

В настоящем эксперименте $T_{\text{мех}}$ или

$$\bar{T}_z^R = \Theta^\circ \cdot 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ Нм}$$

$$T_0 = 3,37 \text{ с.}$$

Подставив в формулу (11) значение $\bar{T}_z^R$, можем определить « σ »

$$\sigma = \frac{\bar{T}_z^R \cdot \omega}{V \cdot E^2}$$

или в окончательной форме для образца KCl «ч.д.а.»

$$\sigma = 10^{-11} \cdot \Theta^\circ \cdot \omega_{\text{опт.}} \quad (16)$$

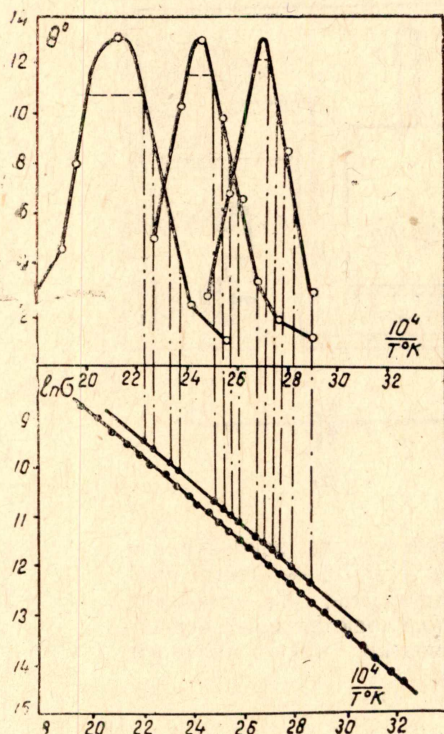


Рис. 3: а) — температурно-частотная зависимость угла поворота образца Θ° во вращающемся электрическом поле ($E = 2,3 \cdot 10 \text{ В/м}$) для KCl «ч.д.а.». 1 — при частоте 0,01 Гц; 2 — „ 0,1 Гц; 3 — „ 2 Гц; б) — температурная зависимость проводимости « σ » в KCl «ч.д.а.». 1 — кривая, рассчитанная по данным рис. 3, а по формуле 11; 2 — экспериментальная кривая, полученная из измерений « σ » на постоянном токе

Кривая 2 (рис. 3, б) выражает температурную зависимость электропроводности, измеренной на постоянном токе. Кривая 1 (рис. 3, б) получена из данных по измерению угла закручивания образца бесконтактным методом. Кривые 1 и 2 (рис. 3, б) фактически совпадают как по величине, так и наклону. Энергия активации процесса в том и другом случаях равна 0,92 эВ.

Обсуждение

Исследовать температурную зависимость « σ » и $\lg \delta$ бесконтактным методом представляет значительный интерес с той точки зрения, что релаксационные процессы, характеризующиеся временем релаксации « τ », являются в основном температурной функцией.

Уравнения (12—13) показывают, что вращающий момент T_Z^R , возникающий в шарообразном образце, носит чисто релаксационный характер независимо от того, отвечает за процесс релаксации мнимая часть « ϵ^* » или электропроводность « σ ». Как ϵ'' , так и « σ », в случае преобладания одной из них, имеют один и тот же характер частотной зависимости, то есть и « σ » и ϵ'' изменяются по одному и тому же закону:

$$\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2},$$

где τ — период релаксации процесса. Согласно [9]

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (17)$$

здесь E — энергия активации,
 τ_0 — частотный фактор.

Естественно, что формула (12) в том виде, в котором она записана, не применима для анализа момента вращения образца при непрерывном изменении температуры его на постоянной частоте. Выразим формулу (12) через температурно-частотную зависимость в явном виде. Для этого значения $f = \omega/\omega_{\max}$ запишем через выражение $f = \omega\tau$, где $\tau = 1/\omega_{\max}$. Из формул (12) и (17) имеем

$$\begin{aligned} \bar{T}_Z^R = & V E_0^2 \left\{ \frac{1}{L [1 + L (\epsilon_s - \epsilon_0)]} \right\} \times \\ & \times \frac{\omega \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + \left(\omega \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}} \right)^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Возникает необходимость проверить корректность формулы (18). Результаты приведены на рис. 4, на котором изображена зависимость T_Z^R от температуры при частоте $\omega = 2$ Гц. Кривая 1 — экспериментальная, кривая 2 — рассчитанная по формуле (18). Как видим, расчетная и экспериментальная кривые хорошо коррелируют.

Таким образом, теория, разработанная Томойя Огава [3], применима для исследования « τ » и $\lg \delta$ ϵ'' ионных диэлектриков типа ШГК как в частотном, так и температурном интервале.

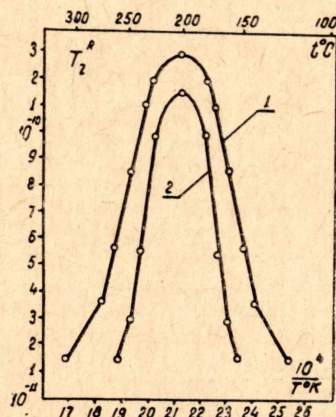


Рис. 4. Зависимость момента вращения T_Z^R от температуры при $f = \text{const}$ (2 Гц): 1 — экспериментальная кривая; 2 — кривая, рассчитанная по формуле (18)

Как показали авторы [3—7], бесконтактным методом можно исследовать не только « σ », $\operatorname{tg} \delta$, ϵ , но и анизотропию веществ, эффект Холла, магнитную проницаемость.

Подбирая образцы соответствующей формы, полярность внешнего поля и его частоту, удастся целенаправленно исключать мнимую или действительную части диэлектрической проницаемости [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hertz H., Wied Ann. Vol., 13, 1881, p. 226.
2. Lertes P. Z. Physik, 4, 313 (1920); 6, 56 (1921).
3. O g a w a T. J. Appl. Physik, 32, 1961.
4. Gross L. E. and Groner C. F. IEEE. Transaction on Instrumentation and Measurement. Vol. IM-13, № 4, 1964, p. 312—318.
5. Gross L. E. and Groner. J. Appl. Phys., 40, 1969.
6. Fittipaldi F. and Pauciulo L. J. Appl. Phys., 37, 1966.
7. Carelli A., Fittipaldi F. and Pauciulo L. J. Phys. and Chemistry of Solids, 29, № 2, p. 297—299, 1967.
8. Ч. Уэрт, Р. Томсон. Физика твердого тела. «Мир», М., 1969.
9. А. А. Брандт. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. Физматгиз, М., 1963.