

КУРС ЛЕКЦИЙ

Н. А. Поклонский
Н. И. Горбачук

ОСНОВЫ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМПОЗИТОВ



Н. А. Поклонский
Н. И. Горбачук

ОСНОВЫ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМПОЗИТОВ

КУРС ЛЕКЦИЙ

МИНСК
БГУ
2005

УДК 620.22:001.891.5:535.33(075.8)

ББК 30.36в6я73

П48

*Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
Белорусского государственного университета*

Р е ц е н з е н т ы:

кандидат физико-математических наук, доцент *Г. Н. Сицко*;

кандидат химических наук *Г. А. Рагойша*

Поклонский, Н. А.

П 48 Основы импедансной спектроскопии композитов : курс лекций /
Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук. — Минск : БГУ, 2005. — 130 с.
ISBN 985-485-457-4.

Излагаются основы импедансной спектроскопии композиционных материалов. Приведены необходимые сведения и определения из электрофизики гетерогенных систем и теории протекания.

Курс лекций предназначен для студентов физического факультета, может быть полезен студентам химического факультета, специализирующимся в области электрохимии и коллоидной химии.

УДК 620.22:001.891.5:535.33(075.8)

ББК 30.36в6я73

ISBN 985-485-457-4

© Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., 2005

© БГУ, 2005

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных обозначений и терминов	5
Введение	7
1. Особенности структуры и электропроводности гетерогенных систем	8
1.1. Строение гетерогенных систем и их классификация	8
1.2. Теория протекания и описание электропроводности гетерогенных систем	14
1.3. Электропроводящие композиционные материалы	22
2. Векторные диаграммы токов и напряжений. Треугольники сопротивлений и проводимостей	28
3. Представление импеданса и адмиттанса в виде комплексных чисел	41
4. Эквивалентные электрические схемы замещения и построение годографов комплексных величин	50
4.1. Общие замечания об импедансной спектроскопии и эквивалентных схемах замещения	50
4.2. Параллельная RC -схема замещения	55
4.3. Последовательная RC -схема замещения	57
4.4. Параллельная RC -цепь с добавочным резистором	61
4.5. Последовательная RC -цепь, шунтированная конденсатором	63
4.6. Последовательная RC -цепь, шунтированная резистором	66
4.7. Параллельная RC -цепь с добавочным конденсатором	69
5. Методы измерения импеданса	72
6. Электропроводность композитов на переменном токе	83
6.1. Электропроводность композитов вблизи порога протекания	83
6.2. Импеданс композитов без учета особенностей межфазных слоев	85

6.3. Влияние прослоек матрицы в токопроводящем кластере на импеданс композитов	90
7. Дополнительные примеры использования импедансной спектроскопии	96
7.1. Диагностика биологических тканей	96
7.2. Диагностика химических источников тока	98
7.3. Импедансная спектроскопия диэлектриков	101
8. Цитируемая литература	106
9. Вопросы для самопроверки	110
10. Контрольные задания	112
11. Лабораторные работы	113
11.1. Расчет годографов импеданса и адмиттанса	113
11.2. Исследование композитов методом импедансной спектроскопии	114
11.3. Паспорт эксперимента	116
12. Рекомендуемая литература	118
Приложение 1	120
Приложение 2	122
Приложение 3	126
Приложение 4	130

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

Гетерогенная система — система, состоящая из двух или более фаз, различающихся по свойствам и/или химическому составу.

Фаза — совокупность находящихся между собой в термодинамическом равновесии частей гетерогенной системы, тождественных по химическому составу и/или физическим свойствам.

Кластер — совокупность однотипных объектов (частиц), связанных друг с другом заранее определенным способом.

Перколяционный (токопроводящий) кластер — пронизывающая всю систему совокупность связанных друг с другом объектов, не обязательно принадлежащих к одной фазе, но имеющих сопоставимые значения локальной электропроводности.

БК — бесконечный кластер

ГС — гетерогенная система

КМ — композиционный материал

ЭС — эквивалентная схема

\underline{C} — комплексная емкость

C' — действительная часть комплексной емкости

C'' — мнимая часть комплексной емкости

f — частота переменного тока

I — сила тока; мгновенное значение силы тока

I_m — амплитуда силы тока

L — индуктивность

p — объемная концентрация электропроводящей фазы в гетерогенной системе

p_c — пороговая концентрация электропроводящей фазы в гетерогенной системе (порог перколяции)

t — критический индекс электропроводности; время

U — электрическое напряжение; мгновенное значение электрического напряжения

U_m — амплитуда электрического напряжения

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

- V_i — объем i -й фазы гетерогенной системы
 \underline{Y} — адмиттанс
 Y' — действительная часть адмиттанса
 Y'' — мнимая часть адмиттанса
 Y — модуль адмиттанса, полная проводимость
 \underline{Z} — импеданс
 Z' — действительная часть импеданса
 Z'' — мнимая часть импеданса
 Z — модуль импеданса, полное сопротивление
 β — критический индекс плотности бесконечного кластера
 $\underline{\epsilon}$ — комплексная диэлектрическая проницаемость
 ϵ' — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости
 ϵ'' — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости
 σ — эффективная электропроводность гетерогенной системы
 σ_i — электропроводность i -й фазы гетерогенной системы
 ν — критический индекс радиуса корреляции
 φ — начальная фаза колебаний; сдвиг фаз между колебаниями тока и напряжения
 ω — угловая частота

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные системы (ГС), в том числе композиционные материалы (КМ), широко используются в различных отраслях промышленности. Уникальные свойства композитов обеспечили их распространение в машиностроении [1], строительстве [2], оптике [3]. Электрические свойства ГС послужили основой для разработки многочисленных приборов, использующихся в электротехнике [4, 5] и электронике [6–8]. Особый интерес композиты представляют для микросенсорики [9–11].

Важным фактором, определяющим совокупность эксплуатационных характеристик композиционных материалов, в том числе и высокую чувствительность электропроводности к внешним воздействиям, является их структура. При этом электропроводность КМ зависит как от атомно-кристаллической (молекулярной) структуры фаз, составляющих систему [12], так и от топологической (пространственной) структуры, определяющей распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде (матрице) [13]. Импедансная спектроскопия является одним из эффективных методов определения структуры и электрофизических характеристик как собственно композитов, так и фаз, входящих в состав КМ [14].

В курсе лекций излагаются основы импедансной спектроскопии композиционных материалов, необходимые как на первоначальном этапе учебно-исследовательской работы, так и при дальнейшем углублении знаний (см. список рекомендуемой литературы). Представлены основные сведения из электрофизики гетерогенных систем и теории протекания.

Каждый из параграфов курса может изучаться читателями самостоятельно и в любой последовательности. Проверить усвоение материала можно с помощью контрольных вопросов и заданий. Пособие включает расчетную и экспериментальную лабораторные работы. Паспорт эксперимента является образцом для оформления отчета по экспериментальной лабораторной работе, которая может выполняться на любых, имеющихся в распоряжении учебной лаборатории, измерителях импеданса, куметрах. Непременным условием является лишь возможность изменения частоты переменного тока.

1. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

1.1. Строение гетерогенных систем и их классификация

Под гетерогенными (гетерофазными) системами понимают системы, состоящие из двух или более составных частей (фаз), различающихся по свойствам или химическому составу [15]. Необходимым условием гетерогенности обычно считают наличие поверхностей раздела, на которых скачком изменяется одно или несколько свойств системы. Это могут быть химический состав, плотность, агрегатное состояние, кристаллическая структура, электрические или магнитные свойства и т. п. Наличие поверхностей раздела позволяет провести четкую границу между гетерогенными и гомогенными (однородными) системами. Однако для многих новых материалов критерий поверхностей раздела и скачкообразного изменения свойств на них неприменим [16, 17]. Это прежде всего связано с малыми размерами включений (частиц), когда возрастает доля поверхностных атомов по отношению к числу всех атомов [18] (табл. 1.1, 1.2). Кроме того, для некоторых гетерогенных систем (например, керамик) характерно наличие значительных по объему переходных областей от одной фазы к другой. В подобных случаях бывает затруднительно выделить фазы с четко выраженными границами раздела.

Таблица 1.1

Общее число атомов, число поверхностных атомов, а также их отношение в кристаллических частицах кубической формы различного размера (для простой кубической решетки и постоянной решетки 0,5 нм)

Длина ребра куба, нм	N число атомов в частице	N_s число поверхностных атомов	N_s/N
5	10^3	≈ 490	0,49
50	10^6	$\approx 5,9 \cdot 10^4$	0,059
500	10^9	$\approx 6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-3}$
5000	10^{12}	$\approx 6 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^{-4}$

Таблица 1.2

Изменение удельной поверхности частиц при их измельчении

Длина ребра куба, мкм	Число частиц в объеме 1 см ³	Удельная поверхность, см ² /см ³
10 ⁴	1	6
10 ³	10 ³	6·10
1	10 ¹²	6·10 ⁴
10 ⁻³	10 ²¹	6·10 ⁷

В гетерогенных системах условно определяют дисперсную фазу как раздробленный компонент и дисперсионную среду (матрицу) — как непрерывную среду, в которой размещена дисперсная фаза. При определенной концентрации и хаотичном распределении дисперсная фаза (или ее некоторая часть) также может образовывать непрерывный объем внутри дисперсионной среды. Для композиционных материалов вместо термина “дисперсная фаза” обычно употребляют термин “наполнитель”, а вместо “дисперсионная среда” (“матрица”) — “связующее”.

Для двухкомпонентных гетерогенных систем применяется классификация [18], основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Три агрегатных состояния (твердое тело, жидкость, газ) позволяют выделить, согласно рис. 1.1, восемь типов гетерогенных систем. Иногда их обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель — дисперсионной среды. Например, дробь Ж/Г обозначает систему с жидкой дисперсной фазой и газом в качестве дисперсионной среды (жидкость в газе). Сочетание Г/Г в обычных условиях не образует гетерогенную систему, так как газы при любых соотношениях дают “истинные” растворы. Однако из-за флуктуаций плотности (концентрации молекул определенного типа для смесей газов), вызывающих неоднородности в объеме, газы могут проявлять некоторые свойства гетерогенных систем.

Еще один важный случай составляют растворы высокомолекулярных соединений. Несмотря на то, что на молекулярном уровне они представляют собой однородную смесь молекул растворителя и растворенного вещества, по размерам молекул (десятки, сотни наномет-

		Дисперсионная среда			
		Твердое тело	Жидкость	Газ	
Дисперсная фаза	Твердое тело	Композиты Наноструктурированные системы	Взвеси, пульпы, пасты Суспензии Лиозоли	Порошки Пыль Аэрозоль: дым	Размер включений, мкм ↑ 10 1 0,1
	Жидкость	Пористые тела Гели Цеолиты	Эмульсии	Туман Аэрозоль: туман	Размер включений, мкм ↑ 10 1 0,1
	Газ	Пористые тела Гели: ксерогели, аэрогели Цеолиты	Пены		Размер включений, мкм ↑ 10 1 0,1

Рис. 1.1. Гетерогенные системы

ров) такие растворы близки к гетерогенным системам и обладают некоторыми их свойствами. Они составляют промежуточное звено между истинными растворами и ГС.

По размерам частиц дисперсной фазы гетерогенные системы подразделяются на наногетерогенные (размер частиц от 1 до 100 нм), микрогетерогенные (от 0,1 до 10 мкм) и грубодисперсные (размер частиц

больше 10 мкм). К наногетерогенным ГС относятся, например, золи (от лат. *solutio* — раствор). Если дисперсионная среда — жидкость, то золи называют лиозолями или же гидрозолями, если дисперсионная среда — вода. Золи с газом в качестве дисперсионной среды — аэрозоли. К микрогетерогенным системам принадлежат суспензии, эмульсии, пены, порошки.

Из всех гетерогенных систем наибольшее распространение в микроэлектронике и электротехнике нашли именно твердотельные гетерогенные системы (Т/Т). Это прежде всего электропроводящие полимерные композиционные материалы, керамика и наноструктурированные материалы.

Наряду с объемным содержанием (или же объемной концентрацией) дисперсной фазы на значение электропроводности гетерогенных систем существенное влияние оказывает ряд топологических (геометрических) факторов. Например, форма частиц дисперсной фазы, их размеры, а также распределение дисперсной фазы по объему дисперсионной среды. Значимость топологических факторов для электропроводности на постоянном токе гетерогенных систем можно проиллюстрировать примером пластины из чередующихся слоев идеального проводника (сверхпроводника) и диэлектрика (изолятора). Электропроводность вдоль слоев равняется бесконечности, а в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, равна нулю. Поэтому учет геометрической структуры гетерогенных систем необходим для корректного анализа экспериментальных значений электропроводности.

Кроме того, для ГС с размером $d_i = 1, 2, 3$ частиц дисперсной фазы, приближающимся к нанометровому диапазону, важным становится принципиальная возможность квантово-механических и классических размерных эффектов. Они наблюдаются тогда, когда d_i становится меньше или сравним с каким-либо характерным размером, например с длиной свободного пробега носителей заряда для классических размерных эффектов или с длиной волны де Бройля электрона для квантоворазмерных эффектов.

По данному геометрическому признаку (“размерности” дисперсных частиц) гетерогенные наносистемы можно [17] разделить на три группы.

1. Нульмерные наночастицы. Ограничения (например, на движение носителей заряда) присутствуют по всем трем измерениям. Все три размера нульмерных частиц (d_1, d_2, d_3) находятся в нанометровом интервале. К этому типу ГС относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, зародышевые частицы, образующиеся при фазовых переходах 1-го рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные мицеллы).

2. Одномерные наночастицы. Ограничения наблюдаются по двум измерениям. К одномерным ультрадисперсным частицам относятся тонкие волокна, тонкие капилляры и поры, одномерные кластеры нульмерных частиц, цилиндрические мицеллы ПАВ и имеющие с ними достаточно большое сходство углеродные нанотрубки. В эту группу входит также линия смачивания (или линия трехфазного контакта), разделяющая три фазы: твердое тело, жидкость и газ.

3. Двумерные наночастицы (слои наночастиц, тонкие пленки). Ограничение есть только по одному измерению. У двумерных наночастиц только один размер находится в нанометровом интервале. К таким системам относятся жидкие тонкие пленки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз. Тонкие жидкие пленки подразделяются на пенные (между двумя пузырьками пены); эмульсионные (между каплями в прямых (неполярная жидкость в полярной) и в обратных (полярная жидкость в неполярной) эмульсиях); смачивающие (разделяющие твердую поверхность и газ, жидкость и газ). Толщины пенных пленок, стабилизированных соответствующими поверхностно-активными веществами, могут составлять от нескольких нанометров (так называемые ньютоновские черные пленки) до нескольких десятков нанометров.

Классификация дисперсных частиц (групп частиц) по их размерности важна не только с формальной точки зрения. Геометрия частиц (размерность пространства) существенно влияет на характер зависимостей, связывающих физические параметры ГС.

По характеру распределения дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды гетерогенные системы могут быть подразделены на две большие группы [17]: регулярные (упорядоченные) и нерегулярные

(неупорядоченные). Матричные и каркасные структуры, отличающиеся топологией поверхности раздела фаз, могут существовать в каждой из этих двух групп. Некоторые варианты геометрической структуры гетерогенных (гетерофазных) систем перечислены в табл. 1.3.

В упорядоченных гетерогенных системах распределение фаз по объему в целом обладает пространственной, в том числе трансляционной, симметрией. Любой из фаз может быть также придана правильная геометрическая форма (шар, куб, октаэдр и др.). В такой системе всегда можно определить (выделить) некий представительный

Таблица 1.3

Геометрическая структура гетерогенных систем

Геометрическая характеристика	Характеристика направленности	Характеристика размерности
<i>Регулярные структуры</i>		
Параллельные слои	Анизотропия сильная	Двумерная
Параллельные волокна в матрице	Анизотропия сильная	Одномерная
Шаровые включения в матрице	Анизотропия слабая	Трехмерная
Взаимнопроникающие каркасы	Анизотропия слабая	Трехмерная
<i>Нерегулярные структуры</i>		
Хаотически ориентированные волокна в матрице	Изотропия	Трехмерная
Хаотически ориентированные контактирующие волокна	Изотропия	Трехмерная
Преимущественно ориентированные волокна в матрице	Анизотропия	Трехмерная
Случайно расположенные шаровые включения в матрице	Изотропия	Трехмерная
Статистическая смесь изомерных полиэдров	Изотропия	Трехмерная

элемент — элементарную ячейку, трансляцией (или другими операциями симметрии) которой можно заполнить все пространство. В матричных регулярных структурах включения (в том числе и правильной геометрической формы) одной из фаз расположены в узлах некоторой пространственно упорядоченной решетки другой фазы. При этом включения не связаны между собою. В каркасных регулярных структурах одна из фаз образует связанный каркас правильной формы и периодичности (чаще всего из элементов, ограниченных выпуклой поверхностью) внутри второй фазы, которая также является непрерывной. Со стороны матрицы поверхность раздела фаз преимущественно вогнутая.

В нерегулярных матричных и каркасных системах характерные геометрические параметры структурных элементов становятся случайными величинами, подчиняющимися гауссовому распределению. Для матричных структур такими параметрами могут быть: размер включений, расстояние между ними, координаты центров включений, угол ориентации в пространстве неизомерных включений (т. е. включений, размер которых в одном либо двух выделенных направлениях намного превышает размер в других направлениях, например “волокна”, “пластины”). Для каркасных структур случайные значения могут принимать следующие параметры: площадь сечения каркаса, локальная ориентация его элементов, расстояние между узлами каркаса.

Регулярные структуры (в расположении фаз которых присутствует элемент трансляционной симметрии), как правило, являются анизотропными. Нерегулярные структуры могут быть как анизотропными, так и изотропными.

1.2. Теория протекания и описание электропроводности гетерогенных систем

В нерегулярных (неупорядоченных) гетерогенных системах векторы плотности электрического тока \mathbf{j} и напряженности электрического поля \mathbf{E} , а также тензоры удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости являются случайными функциями радиус-вектора \mathbf{r} . Однако в силу малости размеров неоднородностей и их случайного распределения по объему V образца ГС в нем можно выде-

лить некоторые объемы l^3 (т. н. представительные объемы), свойства которых одинаковы и соответствуют свойствам всего образца как целого [19]. Иными словами, при масштабах больших l гетерогенную систему можно считать макроскопически однородной и характеризовать набором эффективных параметров, в т. ч. электропроводностью и диэлектрической проницаемостью.

Будем считать, что удельная электропроводность фаз, составляющих гетерогенную систему, является скалярной величиной, и выбор системы координат позволяет во всех случаях использовать вместо векторов плотности электрического тока \mathbf{j} и напряженности поля \mathbf{E} их модули.

Эффективная электропроводность σ является основной характеристикой, описывающей перенос зарядов в случайно неоднородной гетерогенной системе. Она определяется как коэффициент, связывающий средние по объему V значения локальной плотности электрического тока $j = j(\mathbf{r})$ и локальной напряженности поля $E = E(\mathbf{r})$:

$$\langle j \rangle = \sigma \langle E \rangle,$$

$$\text{где } \langle j \rangle = \frac{1}{V} \int_V j(\mathbf{r}) dV, \quad \langle E \rangle = \frac{1}{V} \int_V E(\mathbf{r}) dV.$$

Эффективная электропроводность σ гетерогенных систем прежде всего определяется электропроводностью компонентов σ_i и их объемным содержанием: $p_i = V_i/V$, где V_i — объем i -го компонента; V — полный объем гетерогенной системы ($\sum_i p_i = 1$). Гетерогенная система, состоящая из двух компонентов (бинарная), описывается одним параметром $p = p_1$, так как $p_2 = 1 - p$. Бинарная ГС считается сильно неоднородной, если электропроводность дисперсионной среды (матрицы) σ_2 много меньше (или много больше) электропроводности дисперсной фазы σ_1 . При увеличении p от 0 до 1 эффективная электропроводность гетерогенной системы возрастает от минимального значения электропроводности σ_2 (при $p = 0$) до значений, близких к максимальной электропроводности σ_1 (при $p = 1$). Изменение σ для смесей типа диэлектрик – металл может составлять десятки порядков. При хаотическом распределении дисперсной фазы в дисперсионной

среде рост эффективной электропроводности ГС происходит скачкообразно. Наибольшее увеличение σ наблюдается в окрестности некоторой концентрации $p \approx p_c$, определяемой теорией протекания как порог перколяции (протекания) [20, 21]. При $p = p_c$ в ГС из проводящего электрический ток компонента образуется “бесконечный кластер” (БК), пронизывающий образец от электрода до электрода, где бы они ни были расположены, т. е. ГС фактически претерпевает переход типа диэлектрик – металл.

Предполагается, что если в гетерогенной системе характерный размер d неоднородности (например, частиц дисперсной фазы или прослойки матрицы между ними) много больше характерных микроскопических длин пробега носителей заряда, то локально выполняется закон Ома: $j(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})E(\mathbf{r})$, где $\sigma(\mathbf{r})$ — значение электропроводности в точке с радиус-вектором \mathbf{r} (локальная электропроводность). Для гетерогенной системы, состоящей из невзаимодействующих частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, $\sigma(\mathbf{r})$ случайным образом принимает значения: σ_1 (электропроводность дисперсной фазы) и σ_2 (электропроводность дисперсионной среды). В реальных гетерогенных системах между частицами фаз всегда присутствуют переходные слои, которые характеризуются своими значениями локальной электропроводности, и поэтому $\sigma(\mathbf{r})$ может непрерывно изменяться в широких пределах.

Эффективная электропроводность гетерогенной системы не совпадает со средней по объему электропроводностью. Установление ее связи со значениями удельной электропроводности и объемными концентрациями фаз является одной из важных задач физики гетерогенных систем. Аналитическое решение задачи проводят в рамках теорий эффективной среды и протекания.

Наиболее общий подход к изучению процессов переноса (в том числе и переноса зарядов) в случайно-неоднородных гетерогенных системах основывается на использовании теории протекания. Она описывает явления и эффекты, обусловленные связностью очень большого (макроскопического) числа объектов (элементов, составляющих кластеры), при условии, что связь каждого объекта со своими соседями носит случайный характер, но задается определенным способом [20, 21].

Различные задачи теории протекания объединяются одинаковой геометрией связанных объектов вблизи порога перколяции. Универсальная крупномасштабная геометрия определяет универсальные зависимости физических величин от структуры больших кластеров. Под кластером в теории протекания понимают совокупность связанных между собой объектов. Объекты могут быть связаны как непосредственно друг с другом, так и через другие однотипные объекты. Если кластер пронизывает весь объем исследуемой макроскопической системы (образца), то его считают “бесконечным кластером” (БК).

В теории протекания рассматривают [20, 21] несколько типов задач, отличающихся объектами, составляющими анализируемую систему. Прежде всего, это решеточные задачи связей и узлов, а также задачи на случайных узлах и континуальные задачи.

В задаче связей исследуемая система состоит из связей, соединяющих узлы регулярных решеток. Связь между узлами решетки может находиться в двух состояниях: быть целой или разорванной. Вне зависимости от состояния других связей вероятность того, что любая выбранная наугад связь целая, принимают равной N . Тогда в системе концентрация целых связей N ; разорванных — $(1 - N)$. Рассматривают бесконечную систему и определяют вероятность $P(N)$ того, что произвольная связь принадлежит бесконечному кластеру. Доля связей, принадлежащих БК, равна вероятности того, что случайно выбранная связь принадлежит бесконечному кластеру [21]. Поэтому функцию $P(N)$ называют также плотностью бесконечного кластера. Порогом перколяции в задаче связей называют верхнюю границу значений $N = N_c$, для которых $P(N_c) = 0$. Следует заметить, что определение N_c — один из ключевых вопросов теории протекания в ее приложении к описанию электропроводности гетерогенных систем. За порогом перколяции ($N > N_c$) величина $P(N)$ непрерывно возрастает до единицы:

$$P(N) \propto (N - N_c)^\beta, \quad (1.1)$$

где β — критический индекс плотности бесконечного кластера.

В случае пространственной ограниченности системы порог перколяции является случайной величиной со своим значением дисперсии. Например, проведя серию экспериментов с решеткой из 100 резисторов, можно получить набор значений порога протекания, распре-

деленных по нормальному закону. С увеличением числа элементов в системе (резисторов в решетке) дисперсия распределения уменьшается, и для бесконечной системы порог перколяции является достоверной величиной.

На регулярных решетках аналогичным образом формулируется также задача узлов. Однако объектами, составляющими исследуемую систему, в данном случае являются узлы. Они могут быть свободными или занятыми. При нахождении порога перколяции определяют концентрацию занятых узлов, начиная с которой из них возникает бесконечный кластер.

Значения порога перколяции N_c для регулярных решеток зависят от типа решетки и размерности пространства. В решеточных задачах на каждый узел приходится несколько связей. Поэтому для одной и той же решетки порог перколяции в задаче связей меньше либо равен порогу перколяции в задаче узлов.

В задаче на случайных узлах объекты исследуемой системы — сферы (для плоскости — окружности) — расположены хаотически. Порог перколяции определяют, находя концентрацию сфер, при которой из них образуется бесконечный кластер.

В континуальных задачах рассматриваются связанные области пространства. Протекание (перколяция) наступает тогда, когда внутри пространства одного типа сформируется бесконечная область пространства другого типа. Для бинарных (содержащих области двух типов) двумерных ГС порог перколяции p_c равен 0,5. Протекание по областям одного типа исключает протекание по областям другого, и наоборот. В трехмерном случае возможно одновременное сосуществование протекания по обеим областям, и порог перколяции $p_c \approx 0,16$.

Из-за близкого соответствия на больших масштабах геометрической структуры ГС континуальной задаче теории протекания именно она наиболее часто используется для описания электропроводности гетерогенных систем. Геометрическая структура гетерогенных систем с объемным содержанием $p = V_1 / V$ (V_1 — объем дисперсной фазы, V — полный объем гетерогенной системы) хорошо проводящего компонента (“металла”) в плохо проводящем компоненте (“диэлектрике”) харак-

теризуется радиусом корреляции \mathcal{L} . При приближении к порогу перколяции p_c радиус корреляции возрастает по закону:

$$\mathcal{L}(p) \propto |p - p_c|^\nu, \quad \text{при } (|p - p_c| \ll 1), \quad (1.2)$$

где ν — критический индекс радиуса корреляции. Рассчитанные по методу Монте-Карло значения ν в (1.2) составляют: для плоскости — $\nu_2 \approx 1,3$, для трехмерного пространства — $\nu_3 = 0,8-0,9$. До порога перколяции $p - p_c < 0$ радиус корреляции \mathcal{L} характеризует линейный размер критических кластеров. При росте p кластеры увеличиваются в размерах, пока, наконец, не образуется бесконечный кластер, в ячейках которого находятся изолированные кластеры. Радиус корреляции для значений $p \geq p_c$ имеет смысл размера ячейки сетки бесконечного кластера. Поэтому при дальнейшем увеличении p радиус корреляции $\mathcal{L}(p)$ убывает, что означает уменьшение размеров ячеек в сетке БК и, соответственно, уменьшение заключенных в них изолированных кластеров.

В отличие от порога перколяции критические индексы оказываются универсальными для всех задач теории протекания с одной и той же размерностью пространства. Поэтому при анализе электропроводности гетерогенных систем с помощью теории протекания прежде всего сравниваются расчетные и экспериментальные значения критических индексов.

Одной из первых моделей теории протекания, описывающей электропроводность сильно неоднородных ($\sigma_2/\sigma_1 \ll 1$, где σ_2 — электропроводность диэлектрической дисперсионной среды — матрицы; σ_1 — электропроводность дисперсной электропроводящей фазы) ГС, была модель одножильной сетки Скал – Шкловского – де Жена [21]. Согласно этой модели в бесконечном кластере выделяют скелетную сетку с характерным размером — средним расстоянием между узлами сетки, имеющим порядок величины радиуса корреляции \mathcal{L} .

На рис. 1.2 схематически изображен участок гетерогенной системы. Он содержит фрагмент скелета 1 бесконечного кластера, мертвые концы 2, изолированные кластеры 3 и петли 4, дублирующие кратчайшие пути между узлами скелета БК. Участок скелета БК между “узлами” был назван макросвязью. Цепочки, заканчивающиеся тупиками, принадлежат мертвым концам. Точка не принадлежит мертвому кон-

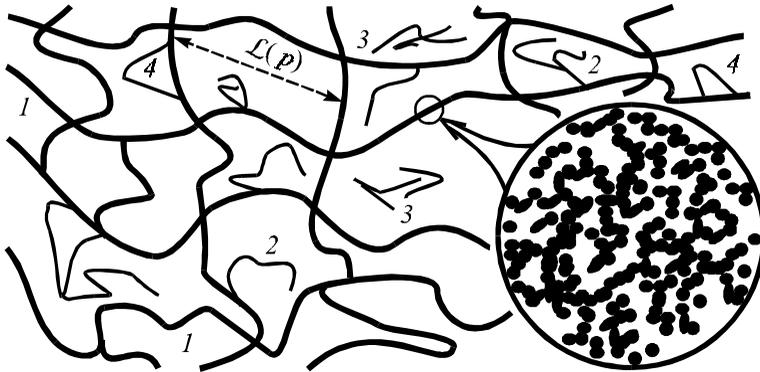


Рис. 1.2. Схематическое изображение участка двумерного бесконечного кластера: 1 — скелет бесконечного кластера; 2 — мертвые концы; 3 — изолированные кластеры внутри ячеек сетки скелета БК; 4 — неэффективное при переносе заряда дублирование макросвязей. На вставке — участок бесконечного кластера в масштабе, сопоставимом с размером частиц дисперсной фазы

цу, если из нее можно уйти по кластеру на бесконечное расстояние по крайней мере двумя путями, ведущими в разные стороны. Разумеется, что непосредственное участие в переносе заряда по гетерогенной системе принимает лишь скелет БК. Как показано на рис. 1.2, в ячейках сетки могут также находиться изолированные кластеры 3.

В модели Скал – Шкловского – де Жена предполагается одножильность сети, т. е. большинство связей так же, как на рис. 1.2, не дублировано петлями 4, которые неэффективны при переносе зарядов. Для расчета электропроводности гетерогенной системы по данной модели неупорядоченную сеть скелета БК заменяют идеальной кубической решеткой с периодом, равным радиусу корреляции. В результате анализа сетки получают, что электропроводность ГС с объемным содержанием проводящего компонента p описывается формулой [21]:

$$\sigma(p) = \sigma_1(p - p_c)^t, \quad (1.3)$$

где t — критический индекс электропроводности; σ_1 — удельная электропроводность дисперсной проводящей фазы ГС. Для трехмерного пространства критический индекс электропроводности $t_3 = 2\nu_3 \approx 1,6-1,8$, для плоскости — $t_2 = \nu_2 = 1,3$.

Если электропроводность диэлектрического компонента гетерогенной системы σ_2 равна нулю, то при $p < p_c$ электропроводность композита $\sigma(p) = 0$. После порога перколяции $p \geq p_c$ для описания электропроводности системы применима формула (1.3). Убывание $\sigma(p)$ при $p \rightarrow p_c + 0$ по формуле (1.3) связано с постепенным “изрежением” скелета бесконечного кластера.

Если параметр $h = \sigma_2/\sigma_1$ мал, но конечен, то при достаточно малых $p - p_c$ диэлектрик начинает шунтировать участки скелета бесконечного “металлического” кластера. При этом разрыв в зависимости $\sigma(p)$ при $p = p_c$ исчезает, и $\sigma(p)$ становится гладкой функцией, монотонно возрастающей от σ_2 до σ_1 при увеличении p . Модель одножильной сетки была разработана на основании гипотезы подобия и с учетом конечности значений параметра $h = \sigma_2/\sigma_1$. Гипотеза подобия заключается в том, что при приближении к порогу перколяции крупномасштабная геометрия системы преобразуется подобным образом, и все линейные размеры увеличиваются пропорционально радиусу корреляции. В работе [20] введены следующие, дополняющие формулу (1.3), степенные законы:

$$\sigma(p_c) = \sigma_1 h^s, \quad \text{при } p \approx p_c; \quad (1.4)$$

$$\sigma(p) = \sigma_2 (p_c - p)^{-q} = \sigma_1 h (p_c - p)^{-q}, \quad \text{при } p < p_c, \quad (1.5)$$

где s и q — критические индексы.

Возрастание σ при увеличении p по (1.5) связано [22] с постепенным увеличением размеров металлических кластеров и площади тонких диэлектрических прослоек между соседними кластерами (рис. 1.3). В непосредственной окрестности p_c степенные законы, зафиксированные в формулах (1.3) и (1.5), нарушаются и по (1.4) переходят друг в друга.

Основной недостаток модели Скал – Шкловского – де Жена обусловлен противоречием, возникающим в двумерном случае, когда рас-

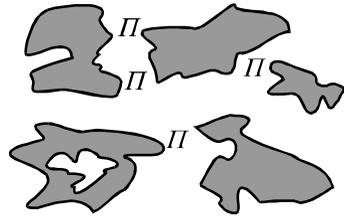


Рис. 1.3. Участок гетерогенной системы до порога перколяции. Буквой П обозначены фрагменты диэлектрической прослойки, принимающие участие в электропроводности [22]

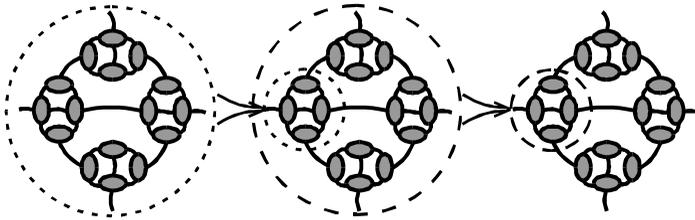


Рис. 1.4. Самоподобная структура скелета БК в капельной модели [23]

стояние между узлами “сетки” (см. рис. 1.2) бесконечного кластера изменяется быстрее длины одножильных каналов, по которым идет перенос заряда. Для устранения этого противоречия были разработаны модели, учитывающие более сложные элементы структуры, например капельная самоподобная модель случайно-неоднородной ГС [23]. Ее авторы полагают, что на масштабах, меньших радиуса корреляции \mathcal{L} , структура скелета бесконечного кластера не сводится к одножильной макросвязи. В нем присутствуют образования, называемые каплями. Капли соединены макросвязями.

Капля, имеющая размер b , состоит из капель размером $b/2$, соединенных одножильными макросвязями длиной $b^{1/\nu}$. В свою очередь, на масштабе $2b$ капли размером b соединяются макросвязями длиной $(2b)^{1/\nu}$ в новую каплю размером $2b$. При этом, как показано на рис. 1.4, структура скелета бесконечного проводящего кластера является самоподобной. Таким образом, как и в модели Скал – Шкловского – де Жена, вблизи порога перколяции система масштабно инвариантна, и свойство самоподобия скелета БК является геометрическим выражением этого. Дальнейшее развитие капельной модели связано с учетом для случая $p < p_c$ диэлектрических прослоек. Особый интерес капельная модель скелета БК приобретает из-за возможной схожести с реальной структурой некоторых углерод-полимерных композитов.

1.3. Электропроводящие композиционные материалы

Из всех гетерогенных материалов наибольшее распространение в микроэлектронике и электротехнике нашли электропроводящие композиционные материалы. Чаще всего они состоят из двух фаз: диэлектрика (связующего) и электропроводящего наполнителя, т. е. принад-

лежат к бинарным сильно неоднородным (в смысле электропроводности) гетерогенным системам.

Основываясь на приведенных в параграфе 1.1 принципах классификации ГС, по характеру распределения наполнителя в связующем КМ можно упрощенно разделить на несколько больших групп: упорядоченные, статистические и структурированные КМ. К упорядоченным матричным композиционным материалам можно отнести материалы, частицы наполнителя в которых находятся в “узлах решетки”, более или менее регулярной. В статистических КМ частицы наполнителя расположены хаотически. К структурированным КМ принадлежат композиты, в которых наполнитель образует одномерные (цепочечные), двумерные (плоские) или же объемные (каркасные) структуры. Особый класс составляют функциональные градиентные материалы. Принципиальное их отличие от других КМ заключается в изменении свойств (например, эффективной электропроводности) вдоль выбранного направления внутри тела.

При одинаковых внешних условиях электропроводность КМ зависит от типа наполнителя и его концентрации, от формы частиц наполнителя, физико-химического состояния поверхности, типа матрицы, а также от способа и технологических параметров изготовления. Из-за огромного числа КМ и технологий их производства анализ зависимости электропроводности КМ от приведенных выше параметров представляет собой достаточно трудную задачу. Для облегчения ее решения обычно выделяют несколько групп первичных характеристик КМ [24]:

1) форма и размер частиц наполнителя, его содержание в матрице, собственная электропроводность наполнителя;

2) распределение и ориентация частиц наполнителя в объеме матрицы;

3) контактное сопротивление между частицами наполнителя.

Данные характеристики в разной степени сказываются на величине электропроводности КМ. Так же, как и для других гетерогенных систем, самым существенным параметром, оказывающим влияние на электропроводность, является объемная концентрация p наполнителя (дисперсной фазы). При изменении p от 0 до 1 эффектив-

ная электропроводность КМ возрастает от электропроводности диэлектрической матрицы до значений, близких к электропроводности наполнителя, что может составлять 10 порядков и более. Остальные характеристики КМ по-разному проявляют себя в зависимости от концентрации наполнителя. Поэтому обычно рассматривают высоконаполненные ($p > p_c$) и низконаполненные ($p < p_c$) композиционные материалы. Естественной границей между ними является определяемый экспериментально (см. параграф 6) порог перколяции p_c .

При малом содержании электропроводящего наполнителя ($p < p_c$) его частицы (в общем случае произвольной формы) могут быть размещены в изолирующей матрице большим числом способов. Поэтому электропроводность низконаполненных КМ определяется в основном распределением и ориентацией частиц наполнителя. В высоконаполненных ($p > p_c$) КМ электропроводность приближается по своим значениям к электропроводности наполнителя и определяется в большей степени контактным сопротивлением между частицами наполнителя.

Основными КМ, используемыми в электронике, являются керамика и полимерные композиты. Причем наибольшим разнообразием как по технологии изготовления, так и по структуре отличаются полимерные композиты [24, 25].

Широкое распространение при производстве полимерных КМ получили следующие технологии [24]: смешивание порошков; холодная экструзия; смешивание в расплаве или растворе полимера; полимеризационное наполнение; химическое и электрохимическое наполнение пористых полимеров; наногибридные технологии [25].

Порошковая технология создания электропроводящих КМ заключается в смешивании порошков проводящего наполнителя и диэлектрической полимерной матрицы с последующим кратковременным прессованием смеси при температуре, превышающей температуру перехода полимера в вязкотекучее состояние. Она позволяет добиться близкого к случайному распределения проводящих частиц. Это объясняется тем, что матрица и наполнитель в виде порошков практически не взаимодействуют друг с другом, а время прессования мало. Зависимость электропроводности таких композитов от концентрации

наполнителя удовлетворительно описывается теорией протекания. Значения порога протекания лежат в интервале $p_c = 0,15 - 0,20$.

Если размер частиц матрицы в несколько раз превышает размер частиц наполнителя, то наполнитель располагается на поверхности полимерных гранул. Прессование при этом лишь деформирует частицы полимера, не изменяя распределения наполнителя, и фактически образуются структурированные (каркасные) КМ. Порог протекания для таких КМ меньше, чем для композитов с хаотическим распределением наполнителя.

При методе холодной экструзии смесь частиц наполнителя и матрицы пропускается через экструдер при температуре на 5–10 °С ниже температуры перехода полимера в вязкотекучее состояние. Электропроводящие свойства КМ, полученных методом холодной экструзии, подобны свойствам КМ, созданных по порошковой технологии.

Свойства КМ, изготовленных смешиванием компонентов в расплаве или растворе полимеров, сильно зависят от соотношения энергий межмолекулярного взаимодействия наполнитель – наполнитель и наполнитель – полимер. Если энергия межмолекулярного взаимодействия наполнитель – наполнитель близка по значению к энергии взаимодействия наполнитель – полимер, то возможно получение композитов со статистическим (случайным) распределением проводящих частиц в матрице. Электропроводность таких КМ хорошо описывается теорией протекания. Если энергия взаимодействия наполнитель – наполнитель ниже, чем энергия взаимодействия наполнитель – матрица, то образуются прочные связи полимера с наполнителем, в результате чего каждая проводящая частица в большей или меньшей степени покрыта изолирующим слоем полимера, и порог протекания увеличивается по сравнению с предсказываемой теорией протекания величиной. Если же энергия взаимодействия между частицами наполнителя больше, то возможно формирование цепочечных и каркасных структур наполнителя. Для получения проводящего КМ в данном случае требуется меньший объем наполнителя, и пороги протекания уменьшаются до значений $\approx 0,01$.

Метод полимеризационного наполнения заключается в полимеризации мономера на поверхности наполнителей. Поэтому в процессе

изготовления композита практически все частицы наполнителя покрываются полимерным слоем. Увеличивая толщину этого слоя, можно сдвигать порог перколяции в сторону значений, существенно превышающих предсказываемые теорией. Кроме того, полимеризационное наполнение позволяет получать КМ с высокой однородностью расположения частиц по объему матрицы, и такие композиты оказываются ближе всего к матричным системам.

При формировании КМ электрохимическим осаждением и/или химическим восстановлением в качестве матрицы используются пористые полимеры. Пористые полимеры получают, например, методом вытягивания в адсорбционно-активной среде. В процессе вытяжки происходит так называемый крейзинг — образование мельчайших (порядка десятков нанометров) агрегатов (фибрилл) ориентированных макромолекул, разделенных пустотами приблизительно того же размера. Заполняя в последующем поры таких полимеров металлом, легко получить структурированные композиционные материалы с анизотропной эффективной электропроводностью.

Особенности технологических режимов изготовления изделий из КМ также влияют на величину электропроводности. Такое влияние обычно объясняется перераспределением наполнителя по объему матрицы. Например, если энергия взаимодействия полимер – наполнитель ниже энергии взаимодействия наполнитель – наполнитель, то при длительном прессовании изделия происходит образование цепочек частиц наполнителя и формируются сквозные, пронизывающие образец структуры. Время образования сквозных проводящих каналов называется “временем перколяции”. Оно зависит от объемной концентрации наполнителя, температуры, вязкости полимера, давления. Время прессования может на порядки изменять величину электропроводности КМ с одинаковым содержанием наполнителя.

Отдельно следует упомянуть о технологиях получения композитов с частицами дисперсной фазы размером порядка 1–10 нм. Для обозначения материалов, состоящих из органической фазы (полимера) и нанодисперсной минеральной (неорганической) фазы, используют термины “гибридные нанокомпозиты”, “наногибриды”, “наноструктурные композиты”, реже “металломатричные композиты”, “монофазные

гибриды” и др. Если составной частью либо предшественником таких КМ являются полимеры биологического происхождения, то используют термин “нанобиокомпозиты”.

Реализовано много способов получения нанокомпозитных материалов, основными из которых являются: термическое испарение металла с нанесением его на полимерные матрицы, полимеризация в плазме, термическое разложение прекурсоров (предшественников) в присутствии полимеров, восстановление ионов металлов различными методами, включая электрохимические, и т. п. Однако при получении гибридных нанокомпозитов этими способами бывает трудно достичь равномерного распределения фаз, что приводит к неоднородности свойств материала. Данный недостаток частично устраняется при использовании следующих методов: 1) золь-гель метод; 2) интеркаляция полимеров и наночастиц в слоистые структуры с использованием подходов, принятых в химии внутрикристаллических структур; 3) сочетание процессов полимеризации и формирования наноразмерных частиц, обеспечивающее гомогенное диспергирование неорганического компонента в полимерной матрице.

Отметим, что золь-гель метод предоставляет широкие возможности для получения ряда наногибридных материалов, в которые на стадии формирования неорганических составляющих включены (инкапсулированы) биологически активные макромолекулы. Биологическими объектами могут быть белки, ферменты, каталитические антитела, нуклеиновые кислоты, микробные, растительные и животные клетки, используемые в биокатализе, для иммунодиагностики, в качестве биооптических средств, всевозможных адсорбентов и т. п.

Гибридные нанокомпозиты в первую очередь используют для получения пластичных материалов, обладающих полупроводниковыми и сверхпроводящими свойствами. В их число входят нанопроволоки на полимерной матрице, пленки со специальными свойствами, а также керамика различного назначения, включая мембраны, люминофоры, просветляющие и отражающие покрытия на оптических элементах, носители катализаторов, усиливающие агенты для пластиков и резин, связующие и адсорбенты для фармацевтической и косметической промышленности [25].

2. ВЕКТОРНЫЕ ДИАГРАММЫ ТОКОВ И НАПРЯЖЕНИЙ. ТРЕУГОЛЬНИКИ СОПРОТИВЛЕНИЙ И ПРОВОДИМОСТЕЙ

Импедансная спектроскопия гетерогенных систем основана на измерении и анализе зависимости комплексного электрического сопротивления Z (импеданса) от частоты $f = \omega/2\pi$ переменного тока. С ее помощью можно определить структурные особенности ГС (распределение частиц электропроводящей фазы по объему диэлектрической матрицы, связь частиц в кластеры), микроскопические параметры (размеры кластеров, их локальное сопротивление) и другие характеристики ГС. Одним из этапов обработки результатов измерений ГС на переменном токе является построение и анализ эквивалентных схем (ЭС) замещения, т. е. электрических цепей, имеющих ту же зависимость импеданса от частоты, что и изучаемый образец ГС. Эквивалентные схемы состоят, как правило, из нескольких различных элементов: резисторов, конденсаторов, катушек индуктивности. Анализ ЭС и расчет их полного сопротивления сопряжен со сложением гармонических колебаний токов и напряжений.

Рассмотрим некоторые особенности такого сложения. Если не оговаривается противное, то переменный ток считают квазистационарным. Это означает, что период колебаний тока много больше времени распространения электромагнитного поля в цепи (образце). Так как исследуемые нами гетерогенные (гетерофазные) системы представляют собой смесь, в которой частицы дисперсной фазы и/или их кластеры характеризуются некоторым размером, то целесообразно перейти от формулировки, основывающейся на понятии периода колебаний, к формулировке на языке длин электромагнитных волн. Тогда условие квазистационарности будет заключаться в превышении длины волны электромагнитного поля над размерами включений (кластеров и/или частиц) дисперсной фазы. Ограничимся также рассмотрением гармонических переменных токов, т. е. токов, величина которых меняется во времени по закону косинуса или синуса.

Гармонические колебания тока и напряжения можно изображать графически и производить их сложение с помощью векторных диаграмм. Возьмем произвольную прямую OX и вектор \mathbf{A} , имеющий длину A и в начальный момент времени $t = 0$ составляющий с прямой OX угол φ (рис. 2.1). Предположим, что этот вектор равномерно вращается против часовой стрелки с угловой скоростью $\omega = 2\pi f$, где f — частота. Тогда угол α между прямой OX и вектором \mathbf{A} с течением времени изменяется по закону

$$\alpha = \omega t + \varphi. \quad (2.1)$$

В соответствии с (2.1) проекции вектора \mathbf{A} на ось OX и перпендикулярную ей ось OY изменяются по гармоническому закону:

$$x = A \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.2)$$

$$y = A \sin(\omega t + \varphi). \quad (2.3)$$

Таким образом, при известной и постоянной угловой частоте ω (угловой скорости для вращающегося вектора) гармоническое колебание задается вектором \mathbf{A} , имеющим длину A и повернутым в начальный момент времени $t = 0$ на угол φ по отношению к оси абсцисс. Угол φ называют начальной фазой колебаний.

Сложение гармонических колебаний, представленных векторами, может быть выполнено по правилу параллелограмма (рис. 2.2). Для этого строят вектор \mathbf{A}_1 , изображающий первое колебание. Его длина равна амплитуде A_1 колебания, а угол φ_1 между вектором и осью диаграммы

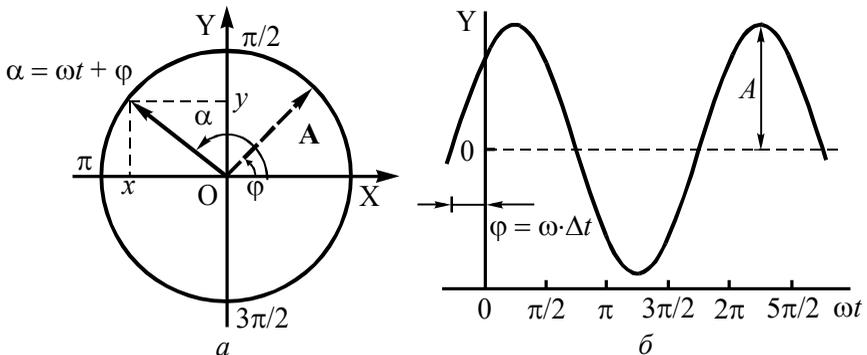


Рис. 2.1. Графическое изображение колебаний в виде вращения вектора (а); зависимость длины проекции вектора \mathbf{A} на ось OY от времени (б)

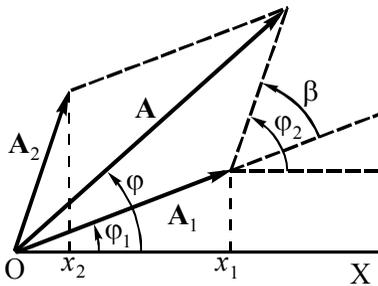


Рис. 2.2. Сложение колебаний при помощи векторов

определяет начальную фазу колебания. Далее строят вектор A_2 , соответствующий второму колебанию с амплитудой A_2 и начальной фазой φ_2 . Угол $\beta = \varphi_2 - \varphi_1$ представляет собой разность фаз двух колебаний. Проекции векторов A_1 и A_2 на ось диаграммы дают колебания: $x_1 = A_1 \cos(\omega t + \varphi_1)$, $x_2 = A_2 \cos(\omega t + \varphi_2)$. Сумма проекций двух векторов равна проекции

суммы векторов. Поэтому вектор A представляет результирующее колебание с амплитудой A и начальной фазой φ .

Рассмотрим несколько примеров электрических цепей (участков цепей). Для краткости элемент цепи (при исследовании гетерогенных систем — элемент эквивалентной схемы замещения) и численное значение физической величины, которой этот элемент обладает, будем обозначать одной и той же буквой. Например, в общем случае выражение “конденсатор C_2 ” следует читать так: “конденсатор, обозначенный на схеме C_2 и имеющий электрическую емкость, равную C_2 ”. Определять, что обсуждается конкретно — конденсатор или его емкость, — необходимо исходя из контекста.

1. Пусть цепь переменного тока (рис. 2.3а) имеет только активное сопротивление (резистор с сопротивлением R). Сила тока I в цепи изменяется со временем по закону:

$$I = I_m \sin \omega t, \quad (2.4)$$

где I_m — амплитуда силы тока, $\omega = 2\pi f$ — угловая частота.

Тогда по закону Ома напряжение U_R на активном сопротивлении с течением времени должно изменяться следующим образом:

$$U_R = IR = I_m R \sin \omega t = U_{mR} \sin \omega t. \quad (2.5)$$

Напряжение достигает своего максимального значения $U_{mR} = I_m R$ и обращается в ноль одновременно с током (рис. 2.3б), т. е. разность фаз между колебаниями тока и напряжения равна нулю.

Построение векторной диаграммы начинают с выбора направления оси токов (в общем случае произвольного). В соответствии с при-

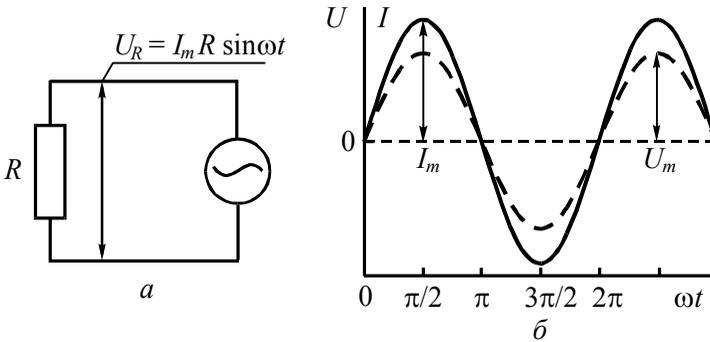


Рис. 2.3. Резистор (активное сопротивление) в цепи переменного тока (а); зависимости (б) тока и напряжения от времени

веденными выше рассуждениями вектор напряжений на диаграмме строят по направлению оси токов, и его длина должна быть равной $I_m R$. Векторная диаграмма для активного сопротивления показана на рис. 2.4. Отметим, что векторные диаграммы в электротехнике обычно строят для действующих значений токов и напряжений. Принимая во внимание то, что в последующем у нас не будет необходимости в расчетах мощностей в цепях переменного тока, а также то, что амплитудные и действующие значения однозначно связаны друг с другом, мы ограничимся рассмотрением лишь амплитуд токов и напряжений.

2. Будем теперь считать, что в цепи переменного тока (рис. 2.5а) присутствует только конденсатор. Разность потенциалов U_C на обкладках идеального (имеющего бесконечное сопротивление на постоянном токе) конденсатора определяется зарядом q и его емкостью C : $U_C = q/C$. По определению сила тока в цепи равна заряду, протекающему в единицу времени:

$$I = dq/dt. \quad (2.6)$$

Если сила тока в цепи изменяется по закону (2.4), то

$$q = \int I_m \sin \omega t dt = -\frac{I_m}{\omega} \cos \omega t + q_0. \quad (2.7)$$

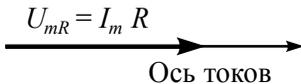


Рис. 2.4. Векторная диаграмма для резистора в цепи переменного тока

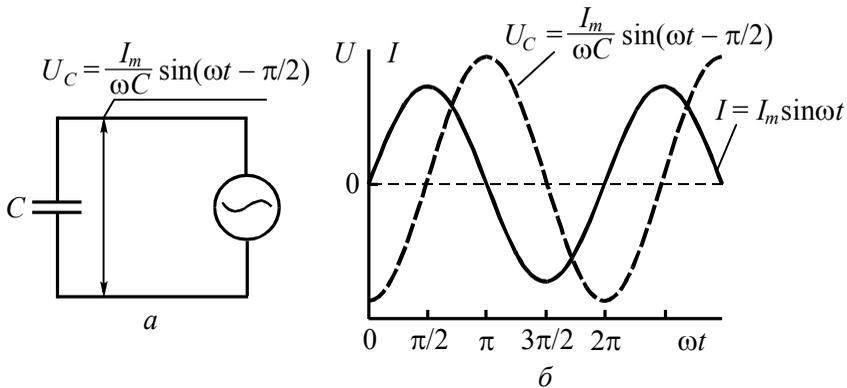


Рис. 2.5. Конденсатор (реактивное, емкостное сопротивление) в цепи переменного тока (а); зависимости (б) тока в цепи и напряжения на конденсаторе от времени

Постоянную интегрирования q_0 , обозначающую заряд конденсатора, не связанный с колебаниями тока, можно считать равной нулю. Тогда напряжение на конденсаторе будет изменяться следующим образом (рис. 2.5б):

$$U_C = -\frac{I_m}{\omega C} \cos \omega t = \frac{I_m}{\omega C} \sin(\omega t - \pi/2) = U_{mC} \sin(\omega t - \pi/2). \quad (2.8)$$

Сравнивая выражения (2.8) и (2.4), можно заметить, что синусоидальные колебания напряжения на конденсаторе отстают по фазе на $\pi/2$ от колебаний тока. Когда сила тока в цепи равна нулю, конденсатор обладает максимальным зарядом и, следовательно, напряжение на нем максимально. Амплитуда колебаний напряжения на конденсаторе равна: $U_{mC} = I_m / \omega C$. Если выполнить замену $X_C = 1 / \omega C$, то полученное выражение $U_{mC} = I_m X_C$ по форме совпадает с законом Ома для участка цепи на постоянном токе. Таким образом, величина X_C является для амплитуд (или действующих значений) переменных токов и напряжений коэффициентом, аналогичным сопротивлению для постоянных токов в законе Ома. Говорят, что X_C представляет собой реактивное сопротивление конденсатора.

Полученный результат можно представить в виде векторной диаграммы (рис. 2.6), на которой вектор, изображающий колебания на-

пряжения, уже не совпадает (сравни с рис. 2.4) по направлению с осью токов, а повернут относительно нее на угол $-\pi/2$ (по часовой стрелке). Его длина равна амплитуде колебаний напряжения $U_{mC} = I_m X_C$.

3. Рассмотрим катушку индуктивности в цепи переменного тока (рис. 2.7а). Будем считать, что активное сопротивление катушки пренебрежимо мало. Поэтому падение напряжения U_L на катушке индуктивности определяется только ее эдс самоиндукции \mathcal{E} и равно:

$$U_L = -\mathcal{E} = L \frac{dI}{dt}, \quad (2.9)$$

где L — индуктивность катушки.

Если сила тока в цепи изменяется по закону (2.4), то напряжение на катушке индуктивности зависит от времени следующим образом:

$$U_L = I_m \omega L \cos \omega t = I_m \omega L \sin(\omega t + \pi/2) = U_{mL} \sin(\omega t + \pi/2). \quad (2.10)$$

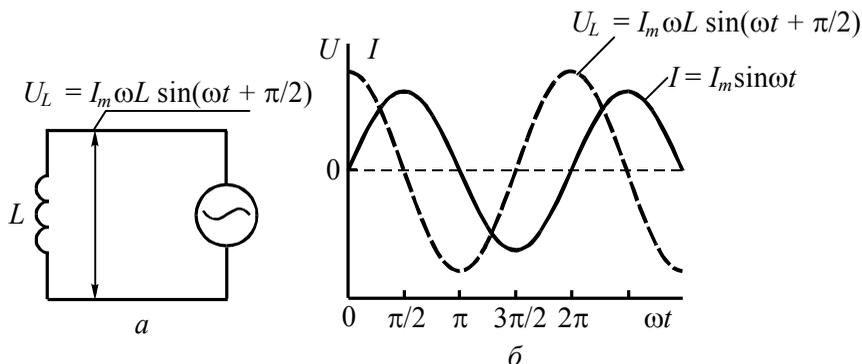


Рис. 2.7. Катушка индуктивности (реактивное, индуктивное сопротивление) в цепи переменного тока (а); зависимости (б) тока в цепи и напряжения на катушке индуктивности от времени

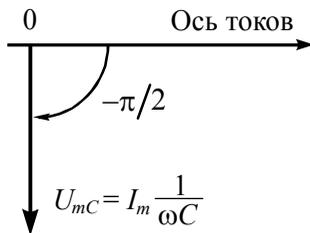


Рис. 2.6. Векторная диаграмма для конденсатора в цепи переменного тока

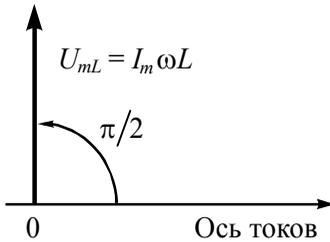


Рис. 2.8. Векторная диаграмма для катушки индуктивности в цепи переменного тока

Из сравнения (2.10) и (2.4) следует, что колебания напряжения на катушке индуктивности опережают по фазе колебания тока на $\pi/2$. Когда сила тока, возрастая, проходит через ноль, напряжение достигает максимума, после чего начинает уменьшаться. Когда же сила тока становится максимальной, напряжение проходит через ноль (см. рис. 2.7б).

Векторная диаграмма для катушки индуктивности представлена на рис. 2.8. Вектор, изображающий колебания напряжения, повернут относительно оси токов в положительном направлении (против часовой стрелки) на угол $\pi/2$. Его длина равна амплитуде напряжения $U_{mL} = I_m \omega L$. Выполнив замену $X_L = \omega L$, можно получить выражение, по форме аналогичное закону Ома для участка цепи, в котором X_L играет роль сопротивления.

Отметим, что рассмотренные нами элементы цепи (резистор, конденсатор и катушка индуктивности) идеализированы. Это означает, что в резисторе происходит только необратимое преобразование электромагнитной энергии в тепловую, в конденсаторе — только накопление и возвращение источнику энергии электрического поля, а в катушке индуктивности — накопление и возвращение источнику энергии магнитного поля. И в конденсаторе, и в катушке индуктивности потери электрической энергии отсутствуют.

4. Применение метода векторных диаграмм для расчета сопротивления цепи переменного тока проиллюстрируем теперь на примере последовательно соединенных резистора, конденсатора и индуктивности (рис. 2.9).

Пусть в цепи протекает переменный ток, задаваемый уравнением (2.4). Так как падение напряжения на соединенных последовательно элементах цепи равно сумме падений напряжения на каждом из них, то: $U = U_C + U_L + U_R$, где U_C , U_L , U_R — мгновенные значения напряжения на конденсаторе, катушке индуктивности и резисторе. Следо-

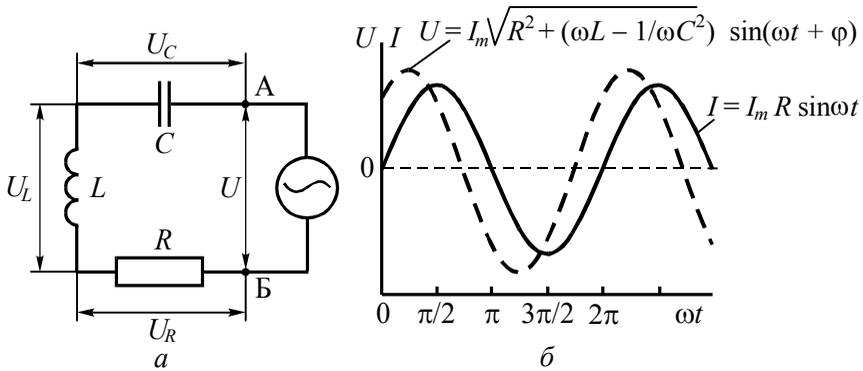


Рис. 2.9. Последовательное соединение конденсатора, катушки индуктивности и резистора (а); зависимости (б) тока в цепи и напряжения от времени

вательно, для того чтобы получить разность потенциалов в точках А и Б (напряжение U), необходимо сложить три гармонических колебания. Векторная диаграмма напряжений для цепи, показанной на рис. 2.9, приведена на рис. 2.10. Колебания напряжения на сопротивлении изображены на ней вектором U_R , направленным вдоль оси токов и имеющим длину $U_{mR} = I_m R$. Векторы U_L и U_C , символизирующие колебания напряжения на индуктивности и емкости, направлены противоположно друг к другу и перпендикулярны к оси токов. Длины векторов U_L и U_C равны $U_{mL} = I_m \omega L$ и $U_{mC} = I_m / \omega C$ соответственно. Выполнив сложение колебаний напряжения на индуктивности и емкости, можно упростить векторную диаграмму. На ней останутся лишь два вектора: U_R — обозначает колебания, совпадающие по фазе с колебаниями тока (активная составляющая напряжения), и $U_X = U_L + U_C$ — обозначает колебания, отличающиеся по фазе на $\pm\pi/2$ (реактивная составляющая напряжения). Будем считать, что $|U_L| > |U_C|$, тогда вектор U результирующего колебания повернут на угол φ против часовой стрелки относительно оси токов и его длина, как видно из рис. 2.10, равна:

$$U_m = I_m \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2}. \quad (2.11)$$

Цепь, показанная на рис. 2.9, не разветвлена, т. е. через все ее элементы протекает один и тот же ток. Поэтому, разделив (2.11) на амплитуду тока I_m , получим:

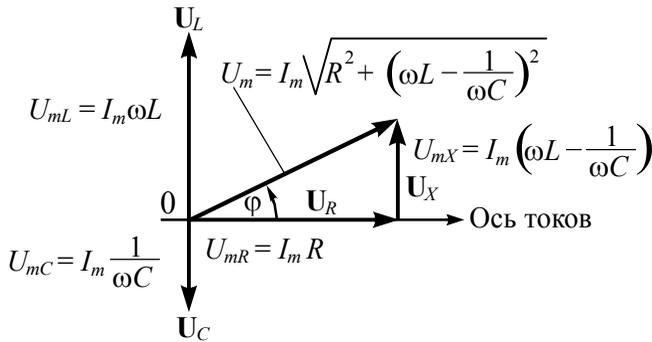


Рис. 2.10. Векторная диаграмма для последовательно соединенных конденсатора, катушки индуктивности и резистора

литуду тока I_m , получим выражение, определяющее модуль полного сопротивления цепи переменного тока:

$$Z = \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2} . \quad (2.12)$$

Активное и реактивное сопротивления, как и колебания напряжения, можно складывать геометрически. Соответствующий векторной диаграмме (рис. 2.10) треугольник сопротивлений приведен на рис. 2.11. Катеты R и X в треугольнике сопротивлений представляют собой активные и реактивные составляющие полного сопротивления Z . Присутствие активного сопротивления R в цепи переменного тока приводит к выделению теплоты по закону Джоуля – Ленца. Реактивное сопротивление

$$X = \omega L - 1/\omega C \quad (2.13)$$

не вызывает выделения теплоты, но определяет сдвиг фаз φ между током и напряжением. Из рис. 2.11 видно, что:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega L - 1/\omega C}{R} . \quad (2.14)$$

Из выражения (2.13) следует, что частотная зависимость реактивного сопротивления цепи из последовательно соединенных резистора, конденсатора и катушки индуктивности имеет особенность, а именно: при некоторой частоте $f_0 = \omega_0/2\pi$ переменного тока происходит сме-

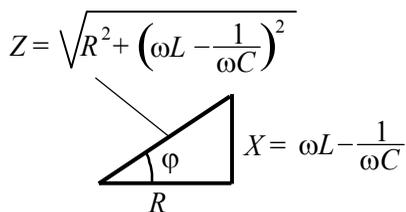


Рис. 2.11. Треугольник сопротивлений для последовательно соединенных конденсатора, катушки индуктивности и резистора

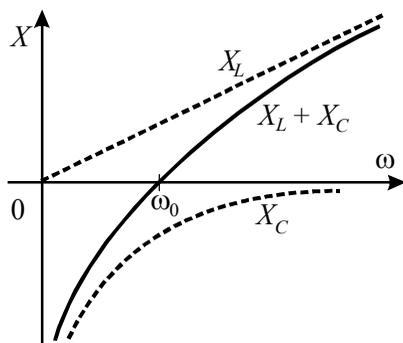


Рис. 2.12. Зависимость реактивного сопротивления X последовательной RCL -цепи от угловой частоты ω

на знака X . Частота ω_0 называется резонансной. Выражение, связывающее ω_0 с величинами емкости и индуктивности электрической цепи, определим, положив в (2.13) $X = 0$ при $\omega = \omega_0$. Тогда $\omega_0 L = 1/\omega_0 C$ и

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}. \quad (2.15)$$

На рис. 2.12 представлена зависимость реактивного сопротивления последовательной RCL -цепи от угловой частоты ω_0 . Там же для сравнения показаны пунктирными линиями зависимости реактивного сопротивления конденсатора X_C и катушки индуктивности X_L . Следует особое внимание обратить на то, что при частотах $\omega < \omega_0$ цепь имеет такое же реактивное сопротивление, как и конденсатор с некоторой эквивалентной емкостью C_e , меньшей емкости конденсатора, действительно включенного в цепь:

$$1/\omega C_e = 1/(\omega C) - \omega L. \quad (2.16)$$

В свою очередь при $\omega > \omega_0$ эквивалентная индуктивность L_e последовательной RCL -цепи меньше индуктивности L катушки:

$$\omega L_e = \omega L - 1/\omega C. \quad (2.17)$$

Состояния резонанса ($X_C = X_L$) можно достичь, не только варьируя частоту переменного тока, но и изменяя значения L и C . На этом принципе основывается работа специальных приборов — куметров, с по-

мощью которых на переменном токе можно измерять сопротивления, емкости и индуктивности (см. параграф 5).

При резонансе ($\omega = \omega_0$) в последовательной RCL -цепи протекает ток с амплитудой $I_m = U_m/R$. Колебания напряжения на конденсаторе и катушке индуктивности находятся в противофазе, их амплитуды равны:

$$U_{mC} = U_{mL} = I_m \omega_0 L = \frac{U_m}{R} \omega_0 L = \frac{U_m}{R} \frac{1}{\sqrt{LC}} L = \frac{U_m}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}. \quad (2.18)$$

Как следует из (2.18), при $\sqrt{L/C} \gg R$ напряжение на конденсаторе и катушке индуктивности может во много раз превышать напряжение питания. Величина $\sqrt{L/C}$ имеет размерность сопротивления и называется характеристическим (волновым) сопротивлением колебательного контура. Отношение волнового сопротивления к активному определяет добротность колебательного контура

$$Q = \frac{\sqrt{L/C}}{R} = \frac{1}{\omega_0 CR} = \frac{\omega_0 L}{R}. \quad (2.19)$$

Отметим, что для описания прохождения переменного тока через цепь, содержащую резисторы, конденсаторы и катушки индуктивности, знания Z недостаточно. Необходимо знать величину сдвига фаз φ . Это становится понятно, если обратиться к рис. 2.10, 2.11 и вспомнить, что прямоугольный треугольник однозначно задается гипотенузой и углом между гипотенузой и катетом. Для того чтобы в одном выражении учитывать Z и φ , используют комплексные числа (подробнее см. следующий параграф).

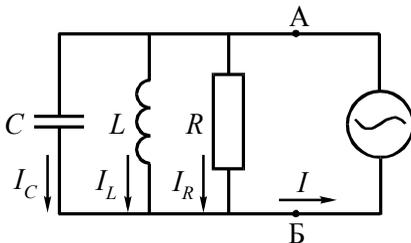


Рис. 2.13. Параллельно соединенные конденсатор, катушка индуктивности и резистор

выражении учитывать Z и φ , используют комплексные числа (подробнее см. следующий параграф).

5. Рассмотрим цепь, состоящую из параллельно соединенных конденсатора, катушки индуктивности и сопротивления (рис. 2.13). От цепи источника отходят три ветви. Соответственно ток разделяется на три составляющие: ток конденсатора (мгновенное значение I_C), ток катушки индуктивности (I_L), ток

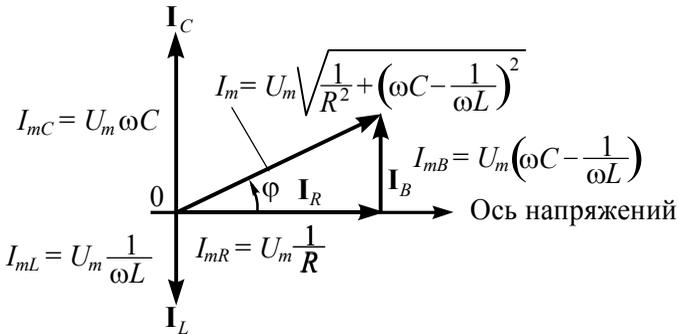


Рис. 2.14. Векторная диаграмма для параллельно соединенных конденсатора, катушки индуктивности и резистора

резистора (I_R). При параллельном соединении элементов цепи складываются токи, протекающие через них: $I = I_C + I_L + I_R$. Для того чтобы определить колебания тока в точках А и Б, построим векторную диаграмму (рис. 2.14). В отличие от предыдущего случая (схема на рис. 2.9 — последовательное соединение) в качестве исходной оси выберем ось напряжений и относительно нее отложим векторы, символизирующие колебания тока. На рис. 2.14 колебания тока на конденсаторе показаны вектором I_C , повернутым относительно оси напряжений на угол $+\pi/2$ (ток опережает напряжение — поворот против часовой стрелки). Длина вектора равна

$$I_{mC} = U_{mC} \omega C. \tag{2.20}$$

Вектор I_L , символизирующий колебания тока на индуктивности, повернут на $\pi/2$ в отрицательном направлении по отношению к оси напряжений (ток отстает от напряжения — поворот по часовой стрелке) и имеет длину

$$I_{mL} = U_m / \omega L. \tag{2.21}$$

На участке активного сопротивления колебания тока совпадают по фазе с колебаниями напряжения, поэтому они изображаются вектором I_R , направленным по оси напряжений и имеющим длину $I_{mR} = U_m / R$.

Выполнив сложение колебаний тока на участках конденсатора и индуктивности, получим результирующие колебания реактивной со-

3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ИМПЕДАНСА И АДМИТТАНСА В ВИДЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЧИСЕЛ

Сложение колебаний тока и/или напряжения можно выполнять, представляя их в виде комплексных величин. Для этого используют формулу Эйлера:

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha, \quad (3.1)$$

где α — вещественное число, $i = \sqrt{-1}$.

Исходя из (3.1), любое комплексное число, записанное в алгебраической форме

$$z = x + iy, \quad (3.2)$$

можно представить в показательной форме

$$z = \rho e^{i\alpha}, \quad (3.3)$$

где ρ и α есть модуль и аргумент комплексного числа z :

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \operatorname{tg} \alpha = y/x. \quad (3.4)$$

При этом вещественная x и мнимая y части комплексного числа z выражаются через ρ и α :

$$x = \rho \cos \alpha, \quad y = \rho \sin \alpha. \quad (3.5)$$

Вернемся к рис. 2.1. Вспомним, что угол между вращающимся вектором \mathbf{A} и осью OX изменяется по закону

$$\alpha = \omega t + \varphi, \quad (3.6)$$

а проекции \mathbf{A} на оси абсцисс x и ординат y эквивалентны двум гармоническим колебаниям

$$x = \rho \cos(\omega t + \varphi), \quad y = \rho \sin(\omega t + \varphi), \quad (3.7)$$

происходящим с угловой частотой ω , имеющим амплитуду $\rho = A$ и начальную фазу φ .

Теперь, используя (3.1) – (3.6), колебания (3.7) можно выразить при помощи одного комплексного числа:

$$z = \rho \exp[i(\omega t + \varphi)] = \rho \exp(i\varphi) \exp(i\omega t). \quad (3.8)$$

Если частота ω одинакова для всех колебаний, рассматриваемых в каждой конкретной задаче, то в (3.8) множитель $\exp(i\omega t)$ можно не использовать. Тогда гармонические колебания задаются выражением

$$z = \rho \exp(i\varphi), \quad (3.9)$$

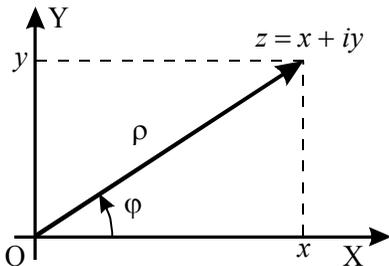


Рис. 3.1. Представление числа в виде вектора на комплексной плоскости

которое называется комплексной амплитудой колебания. Ее модуль ρ определяет фактическую амплитуду гармонического колебания, а аргумент φ — начальную фазу.

Представление колебаний с помощью комплексных чисел согласуется с методом векторных диаграмм. Например, если на плоскости ввести две взаимно перпендикулярные оси и по одной из них (ОХ) откладывать действительную часть x комплексного числа z , а по другой (ОУ) — мнимую часть y , то число z будет изображаться на этой плоскости некоторым вектором (рис. 3.1). Длина этого вектора $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ есть модуль комплексного числа z , а угол $\varphi = \text{arctg}(y/x)$ между вектором и осью ОХ равен аргументу z . Поэтому, задавая комплексную амплитуду (3.9), фактически определяют вектор, длина которого равна амплитуде колебаний, а угол поворота — начальной фазе, т. е. поступают так же, как описано в предыдущем параграфе. Различие (и преимущество) состоит только в компактной форме записи колебаний.

Вернемся к схеме, представленной на рис. 2.3а, и рассмотрим ее, используя представление токов, напряжений, сопротивлений и проводимостей в виде комплексных величин. Определим комплексные выражения для колебаний тока (2.4) и напряжения (2.5) на сопротивлении:

$$\dot{I} = I_m \exp(i\omega t), \quad (3.10)$$

$$\dot{U}_R = I_m R \exp(i\omega t). \quad (3.11)$$

Комплексная амплитуда колебания напряжения $\dot{U}_{mR} = I_m R \exp(i\varphi) = I_m R$ в данном случае не содержит мнимой части, т. к. при отсутствии сдвига фаз ($\varphi = 0$) между колебаниями тока и напряжения $\exp(i\varphi) = 1$.

Колебания напряжения на конденсаторе в цепи переменного тока (см. рис. 2.5) отстают по фазе от колебаний тока на $\pi/2$. Выражение (2.8) в комплексной форме определим следующим образом:

$$\dot{U}_C = \frac{I_m}{\omega C} \exp[i(\omega t - \pi/2)]. \quad (3.12)$$

Комплексная амплитуда колебаний напряжения на конденсаторе равна

$$\dot{U}_{mC} = \frac{I_m}{\omega C} \exp(-i\pi/2). \quad (3.13)$$

Множитель $\exp(-i\pi/2)$ на комплексной плоскости изображается вектором, имеющим единичную длину и направленным против оси ОУ. Воспользовавшись формулой Эйлера (3.1) и тем, что $i = \sqrt{-1}$, выражение (3.13) можно записать следующим образом:

$$\dot{U}_{mC} = \frac{I_m}{i\omega C}. \quad (3.14)$$

Колебания напряжения на индуктивности (см. схему на рис. 2.7а) опережают по фазе колебания тока на $\pi/2$. Поэтому выражение (2.10) может быть определено так:

$$\dot{U}_L = I_m \omega L \exp[i(\omega t + \pi/2)]. \quad (3.15)$$

Комплексная амплитуда этих колебаний равна:

$$\dot{U}_{mL} = I_m \omega L \exp(i\pi/2). \quad (3.16)$$

Аналогично (3.14) имеем:

$$\dot{U}_{mL} = I_m i \omega L. \quad (3.17)$$

Для сложения нескольких колебаний одинаковой частоты достаточно сложить комплексные амплитуды этих колебаний. Модуль полученного комплексного числа дает фактическую амплитуду результирующего колебания, а его аргумент — начальную фазу. Соответственно, на комплексной плоскости сложение колебаний представляется сложением векторов.

Согласно (3.11) – (3.17) для последовательно соединенных резистора, конденсатора и катушки индуктивности (см. рис. 2.9) сложение колебаний напряжения в точках А и Б в форме комплексных амплитуд будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \dot{U}_m &= \dot{U}_{mR} + \dot{U}_{mC} + \dot{U}_{mL} = I_m R + I_m i \omega L + I_m / i \omega C = \\ &= I_m R + i I_m (\omega L - 1/\omega C) = \operatorname{Re} \dot{U}_m + i \operatorname{Im} \dot{U}_m = U' + i U'', \end{aligned} \quad (3.18)$$

где U' и U'' — действительная и мнимая составляющие комплексной величины \dot{U}_m .

По правилам (3.4) получаем выражение для амплитуды и начальной фазы напряжения в точках А и Б:

$$U_m = \sqrt{U'^2 + U''^2} = I_m \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2}, \quad (3.19)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = U''/U' = \frac{\omega L - 1/\omega C}{R}, \quad (3.20)$$

что полностью совпадает с (2.11) и (2.14).

Введя понятие комплексного сопротивления (импеданса) \underline{Z} как величины, представляющей собой отношение комплексной амплитуды напряжения \dot{U}_m к комплексной амплитуде силы тока \dot{I}_m , выражение (3.18) можно переписать следующим образом:

$$\dot{U}_m = \underline{Z} \dot{I}_m = I_m (R + i(\omega L - 1/\omega C)). \quad (3.21)$$

При записи (3.21), как и при записи (3.12) – (3.19), считаем, что по (2.4) и (3.10) комплексная амплитуда колебаний тока в цепи последовательно соединенных элементов не содержит мнимой части.

Согласно (3.21) комплексное сопротивление \underline{Z} имеет действительную Z' и мнимую Z'' части:

$$\underline{Z} = \operatorname{Re} \underline{Z} + i \operatorname{Im} \underline{Z} = Z' + i Z'', \quad (3.22)$$

$$\operatorname{Re} \underline{Z} = Z' = R, \quad (3.23)$$

$$\operatorname{Im} \underline{Z} = Z'' = \omega L - \frac{1}{\omega C}. \quad (3.24)$$

Модуль комплексной величины (импеданса) \underline{Z} есть полное сопротивление $|\underline{Z}| = Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/(\omega C))^2}$.

Рассмотрев схему, приведенную на рис. 2.13, можно записать выражение для сложения колебаний тока в точке А (или Б) в комплексной форме:

$$\begin{aligned} \dot{I}_m &= \dot{I}_{mR} + \dot{I}_{mC} + \dot{I}_{mL} = U_m \frac{1}{R} + U_m i \omega C + U_m / i \omega L = \\ &= U_m \left[\frac{1}{R} + i \left(\omega C - \frac{1}{\omega L} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Тогда выражение

$$\underline{Y} = \frac{1}{R} + i \left(\omega C - \frac{1}{\omega L} \right) = \frac{1}{\underline{Z}} \quad (3.26)$$

описывает комплексную проводимость (адмиттанс) схемы, приведенной на рис. 2.13. Так же, как и импеданс, адмиттанс \underline{Y} содержит действительную Y' и мнимую Y'' части:

$$\underline{Y} = \operatorname{Re} \underline{Y} + i \operatorname{Im} \underline{Y} = Y' + i Y'' , \quad (3.27)$$

$$\operatorname{Re} \underline{Y} = Y' = G = 1/R , \quad (3.28)$$

$$\operatorname{Im} \underline{Y} = Y'' = \omega C - \frac{1}{\omega L} . \quad (3.29)$$

Модуль адмиттанса $|\underline{Y}| = Y$ представляет собой полную проводимость цепи $Y = \sqrt{Y'^2 + Y''^2} = \sqrt{1/R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2}$.

При исследовании гетерогенных систем достаточно часто измеряются не действительная Z' и мнимая Z'' части импеданса \underline{Z} , а его модуль Z и угол сдвига фаз ϕ между колебаниями тока и напряжения. Согласно (3.5) переход от Z и ϕ к действительным и мнимым частям импеданса (адмиттанса) осуществляется следующим образом:

$$Z' = Z \cos \phi, \quad Z'' = Z \sin \phi; \quad (3.30)$$

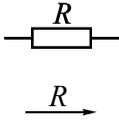
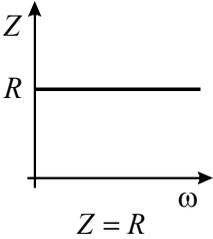
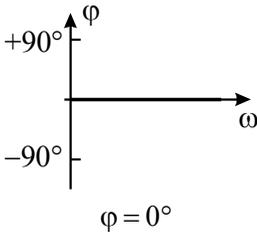
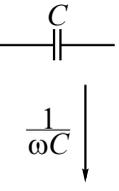
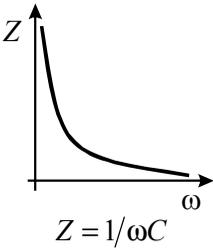
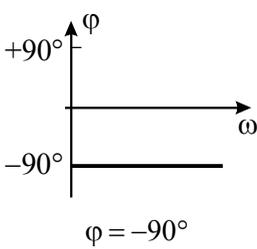
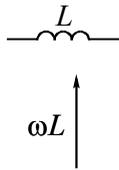
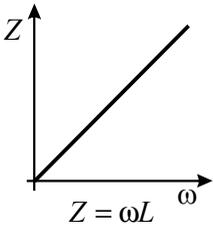
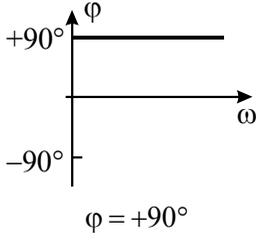
$$Y' = \cos \phi / Z, \quad Y'' = \sin \phi / Z. \quad (3.31)$$

Простейшие электрические цепи переменного тока, составленные из резистора, конденсатора и катушки индуктивности, представлены в табл. 3.1. Будучи комплексной величиной, импеданс (адмиттанс) допускает векторное представление. Поэтому рядом с каждой схемой цепи показана векторная диаграмма импеданса (адмиттанса). Приведены также амплитудночастотные и фазочастотные характеристики

схем, т. е. зависимости от угловой частоты $\omega = 2\pi f$ модуля импеданса Z и угла сдвига фаз φ между колебаниями тока и напряжения. В таблице $\omega_0 = 2\pi f_0$ представляет собой резонансную частоту, на которой равны друг другу индуктивная и емкостная составляющие импеданса (адмиттанса).

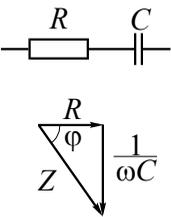
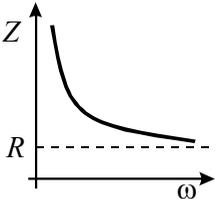
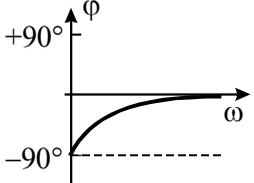
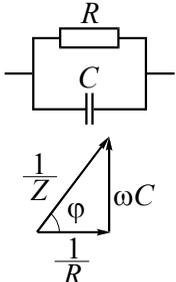
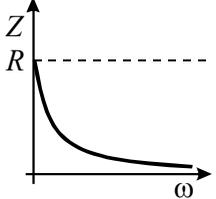
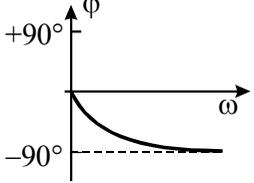
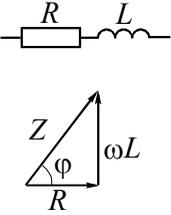
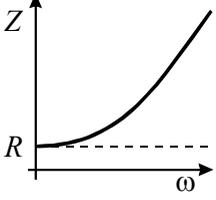
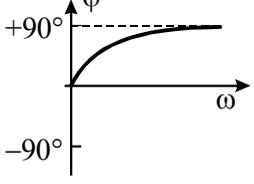
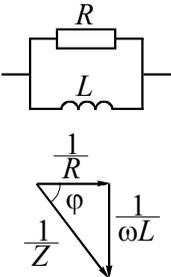
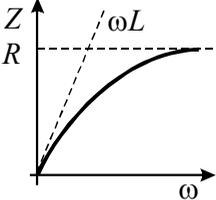
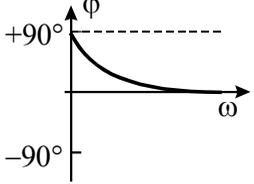
Таблица 3.1

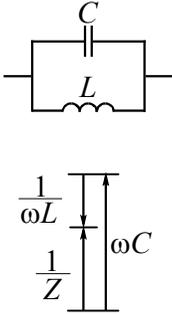
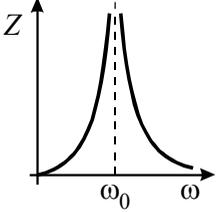
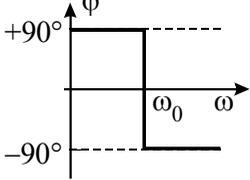
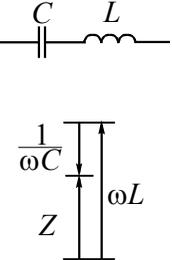
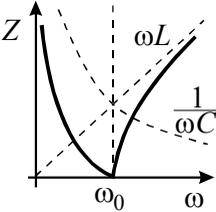
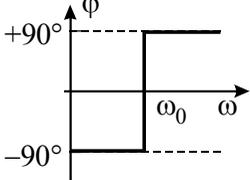
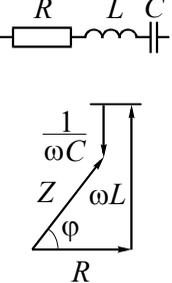
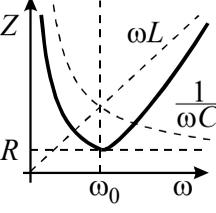
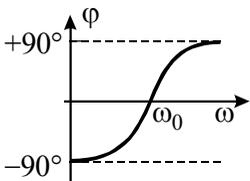
Простейшие RCL-схемы, их векторные диаграммы, амплитудночастотные и фазочастотные характеристики

Схема и векторная диаграмма	Амплитудночастотная характеристика	Фазочастотная характеристика
	 <p style="text-align: center;">$Z = R$</p>	 <p style="text-align: center;">$\varphi = 0^\circ$</p>
	 <p style="text-align: center;">$Z = 1/\omega C$</p>	 <p style="text-align: center;">$\varphi = -90^\circ$</p>
	 <p style="text-align: center;">$Z = \omega L$</p>	 <p style="text-align: center;">$\varphi = +90^\circ$</p>

3. Представление импеданса и адмиттанса в виде комплексных чисел

Продолжение табл. 3.1

	 $Z = \sqrt{R^2 + (1/\omega C)^2}$	 $\varphi = \text{arctg}(-1/\omega RC)$
	 $Z = 1/\sqrt{1/R^2 + (\omega C)^2}$	 $\varphi = \text{arctg}(-\omega RC)$
	 $Z = \sqrt{R^2 + (\omega L)^2}$	 $\varphi = \text{arctg}(\omega L/R)$
	 $Z = 1/\sqrt{1/R^2 + (1/\omega L)^2}$	 $\varphi = \text{arctg}(R/\omega L)$

	 $Z = 1/ \omega C - 1/\omega L $	 $\varphi = \pm 90^\circ$
	 $Z = \omega L - 1/\omega C $	 $\varphi = \pm 90^\circ$
	 $Z = \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2}$	 $\varphi = \arctg(R^{-1}(\omega L - 1/\omega C))$

3. Представление импеданса и адмиттанса в виде комплексных чисел

Продолжение табл. 3.1

	$Z = 1 / \sqrt{1/R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^{-2}}$	$\varphi = \text{arctg}(R(\omega L - 1/\omega C)^{-1})$
	$Z = \sqrt{R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^{-2}}$	$\varphi = \text{arctg}(-R(\omega C - 1/\omega L))^{-1}$
	$Z = 1 / \sqrt{(1/R)^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2}$	$\varphi = \text{arctg}(-R(\omega C - 1/\omega L))$

4. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ И ПОСТРОЕНИЕ ГОДОГРАФОВ КОМПЛЕКСНЫХ ВЕЛИЧИН

4.1. Общие замечания об импедансной спектроскопии и эквивалентных схемах замещения

Данные, полученные при измерении гетерогенных систем на переменном токе, могут быть записаны в виде частотных зависимостей следующих комплексных величин:

1) импеданса $\underline{Z} = Z' + iZ''$;

2) адмиттанса $\underline{Y} = 1/\underline{Z} = Y' + iY''$;

3) комплексной емкости, определяемой как $\underline{C} = \underline{Y}/i\omega$ (комплексной диэлектрической проницаемости: $\underline{\varepsilon} = \underline{Y}/i\omega C_0 = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где ε' и ε'' — действительная и мнимая составляющие $\underline{\varepsilon}$, C_0 — емкость конденсатора, имеющего те же геометрические параметры, что и исследуемый, но заполненного вакуумом);

4) комплексного электрического модуля $\underline{M} = 1/\underline{\varepsilon} = i\omega C_0 \underline{Z} = M' + iM''$, где M' и M'' — действительная и мнимая составляющие \underline{M} .

Конкретный вид представления экспериментальных результатов выбирается, исходя из требований удобства их последующего анализа и однозначности интерпретации. Для определенности в разделе 4.1 будет использоваться понятие импеданса. Однако следует иметь в виду, что аналогичные рассуждения и выводы справедливы и для других комплексных величин. Формулы для перехода от одного представления к другому приведены в табл. 4.1.

В анализе зависимостей импеданса \underline{Z} и его составляющих от частоты переменного тока состоит суть метода импедансной спектроскопии. Кроме сведений об электропроводности ГС на постоянном токе, импедансная спектроскопия позволяет получить данные о сопротивлении прослоек диэлектрической матрицы для композитов типа металл – диэлектрик, о геометрии распределения электропроводящих частиц по объему ГС, о емкостях и сопротивлениях межкристаллитных границ для поликристаллических гетерогенных систем и т. п.

Таблица 4.1

Связь между действительными и мнимыми частями импеданса \underline{Z} , адмиттанса \underline{Y} , диэлектрической проницаемости $\underline{\varepsilon}$ и электрического модуля \underline{M}

	\underline{Z}	\underline{Y}	$\underline{\varepsilon}$	\underline{M}
\underline{Z}		$Z' = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2}$ $Z'' = \frac{-Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$Z' = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$ $Z'' = \frac{-\varepsilon'}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$	$Z' = \frac{M''}{\omega C_0}$ $Z'' = \frac{-M'}{\omega C_0}$
\underline{Y}	$Y' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$ $Y'' = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2}$		$Y' = \omega C_0 \varepsilon''$ $Y'' = \omega C_0 \varepsilon'$	$Y' = \frac{\omega C_0 M''}{M'^2 + M''^2}$ $Y'' = \frac{\omega C_0 M'}{M'^2 + M''^2}$
$\underline{\varepsilon}$	$\varepsilon' = \frac{-Z''}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}$ $\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}$	$\varepsilon' = \frac{Y''}{\omega C_0}$ $\varepsilon'' = \frac{Y'}{\omega C_0}$		$\varepsilon' = \frac{M'}{M'^2 + M''^2}$ $\varepsilon'' = \frac{M''}{M'^2 + M''^2}$
\underline{M}	$M' = -\omega C_0 Z''$ $M'' = \omega C_0 Z'$	$M' = \frac{\omega C_0 Y''}{Y'^2 + Y''^2}$ $M'' = \frac{\omega C_0 Y'}{Y'^2 + Y''^2}$	$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$ $M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$	

Анализ зависимости $\underline{Z}(\omega)$ можно выполнять различными способами. Основным и самым наглядным является построение эквивалентных схем (ЭС) замещения. Под эквивалентной схемой замещения понимают модельную электрическую схему, составленную из идеализированных резисторов, конденсаторов, катушек индуктивности и имеющую ту же зависимость импеданса от частоты, что и исследуемый образец ГС (в пределе одной заданной частоты — то же значение импеданса). Вид эквивалентной схемы замещения будет определяться не

только свойствами гетерогенной системы, но и диапазоном частот, в котором ГС исследуется. При его расширении в эквивалентную схему могут добавляться новые элементы, уточняющие и дополняющие ЭС.

Простейшим методическим приемом определения эквивалентной схемы замещения является последовательное применение различных представлений (см. табл. 4.1). На каждом этапе анализа рассматривают простейшую (например, двухэлементную — резистор и конденсатор) схему замещения. Определив численное значение емкости или сопротивления какого-либо из элементов, его исключают из общего измеренного импеданса (адмиттанса и т. д.) и затем преобразуют остаток в следующую схему (представление). Так поступают до тех пор, пока не будут выяснены все параметры многокомпонентной эквивалентной схемы замещения.

Обычно измерения частотных зависимостей импеданса выполняют в интервале частот от единиц Гц до десятков МГц. В случае необходимости используют несколько специализированных приборов и расширяют диапазон в сторону низких частот до сотых долей Гц, в сторону высоких — до десятков ГГц. В общем случае, чем шире частотный диапазон, тем точнее можно составить эквивалентную схему замещения. Следует иметь в виду, что удачный выбор ЭС предполагает не только совпадение зависимостей $Z(\omega)$ исследуемого образца и эквивалентной схемы замещения, но и согласованность ЭС с физической моделью гетерогенной системы, а также с целью исследования. Поэтому уточнение ЭС путем добавления новых элементов не является самоцелью. В ряде случаев необходимо ограничиться эквивалентной схемой более простой (содержащей меньшее число элементов), но зато полнее соответствующей физической модели объекта. Возможные в таком случае отклонения в частотных зависимостях импеданса ГС и эквивалентной схемы устраняют, вводя, например, как в случае электрохимических ячеек [26], дополнительные (по сравнению с обычными компонентами электрической цепи) элементы ЭС. Это полезно в тех случаях, когда частотная зависимость импеданса образца ГС описывается относительно несложными уравнениями с небольшим числом параметров, а представление их в виде резисторов, конденсаторов и индуктивностей потребовало бы использования сложной ЭС.

Типичными элементами эквивалентных схем такого рода являются элемент постоянной фазы и элемент Варбурга, широко используемые при анализе электрохимических ячеек.

Частотные зависимости импеданса ГС определяются многими физическими причинами, причем некоторые из них проявляются при одних и тех же частотах. Перечислим несколько основных факторов, влияющих на зависимость $\underline{Z}(\omega)$.

1. *Электронные релаксационные процессы на границах раздела фаз.* Отличие значений удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости фаз, составляющих систему, приводит к поляризации Максвелла – Вагнера, которая характеризуется определенным временем релаксации, что проявляется в виде дисперсии импеданса ГС.

2. *Дисперсия электрических характеристик (удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости) фаз, входящих в ГС.* Например, прыжковая электропроводность зависит от частоты переменного тока. Поэтому если в одной из фаз композита возможен прыжковый перенос заряда, то импеданс КМ будет зависеть от частоты.

3. *Релаксационные процессы на границах раздела фаз, связанные с переносом ионов и электрохимическими реакциями.* Диффузия и электрохимические реакции происходят с конечной скоростью, что приводит к временной зависимости приэлектродных процессов и появлению частотной дисперсии импеданса.

4. *Наличие структурных (имеющих определенную геометрию) элементов с реактивным импедансом.* Импеданс идеального конденсатора зависит от частоты $\underline{Z} = 1/i\omega C$. Поэтому даже в случае отсутствия дисперсии электрических параметров фаз, составляющих гетерогенную систему, для образцов с различной геометрией распределения компонент ГС по ее объему будут наблюдаться разные частотные зависимости импеданса.

Сложность зависимостей $\underline{Z}(\omega)$ для ГС, с одной стороны, требует тщательного анализа спектров импеданса, с другой — обуславливает большую информативность импедансной спектроскопии. Выполнение измерений на различных частотах, построение эквивалентных схем замещения во всем исследуемом интервале частот и в выделенных диапазонах, в которых максимально проявляются одни факторы и мини-

мизированы другие, а также сравнение эквивалентных схем замещения с физической моделью гетерогенной системы позволяет разграничить влияние многочисленных факторов на \underline{Z} и получить необходимую экспериментатору информацию. В тех случаях, когда интерес представляет какое-либо одно свойство ГС, например зависимость от частоты прыжковой электропроводности “металлической” фазы, можно ограничиться меньшим диапазоном частот, в котором именно этот механизм определяет ход $\underline{Z}(\omega)$. Иными словами, при наличии дополнительных сведений, полученных в ходе предварительных измерений ГС на переменном токе, либо при помощи других экспериментальных методик (электронная, туннельная микроскопия, электронный парамагнитный резонанс и т. п.), частотный диапазон можно существенно ограничить.

Используя импедансную спектроскопию, нужно иметь в виду, что отдельно взятый спектр импеданса трудно интерпретировать однозначно, даже на уровне поиска эквивалентной схемы (спектры совершенно разных электрических цепей могут быть очень похожими). Дополнительную информацию для уточнения эквивалентных схем замещения и анализа ГС можно получить, проводя измерения частотных зависимостей \underline{Z} в различных условиях. Например, при разных температурах или при дополнительном наложении внешней электрической разности потенциалов. При этом изменяются вклады разных факторов в полный отклик системы на воздействие переменным током, что позволяет, во-первых, более надежно определить тип эквивалентной схемы, во-вторых, проследить за изменением каждой из составляющих отклика, связанной с определенным элементом эквивалентной схемы. Особенно продуктивен такой подход при изучении электрохимических реакций в тонком приэлектродном слое и продуктов таких реакций [27, 28].

Составить наглядное представление о поведении частотной зависимости \underline{Z} можно, построив его годограф. Под годографом будем понимать траекторию, описываемую на комплексной плоскости вектором \underline{Z} . В качестве примера рассмотрим далее несколько простейших эквивалентных схем замещения, составленных из резисторов и конденсаторов, и построим годографы их импеданса.

4.2. Параллельная RC-схема замещения

При параллельном соединении элементов электрической цепи их проводимости складываются. Поэтому при известных сопротивлении резистора и емкости конденсатора для RC-цепи, изображенной на рис. 4.1, складываются обратные величины активного и реактивного (емкостного) сопротивлений и рассчитывается адмиттанс:

$$\underline{Y} = 1/R_p + i\omega C_p, \quad (4.1)$$

где $Y' = 1/R_p$ — действительная часть адмиттанса; $Y'' = \omega C_p$ — мнимая часть; R_p — сопротивление резистора; C_p — емкость конденсатора.

Откладывая в комплексной плоскости значения действительной и мнимой частей \underline{Y} для каждой частоты, можно построить годограф адмиттанса (рис. 4.2). Он представляет собой параллельный оси Y'' луч, выходящий из точки $1/R_p$ на оси Y' .

Импеданс \underline{Z} параллельной RC-цепи вычисляют как величину, обратную адмиттансу \underline{Y} :

$$\underline{Z} = 1/\underline{Y} = (1/R_p + i\omega C_p)^{-1} = \frac{R_p}{1 + i\omega C_p R_p},$$

после чего разделяют действительную и мнимую части:

$$\begin{aligned} \underline{Z} &= \frac{R_p}{1 + i\omega C_p R_p} = \frac{R_p(1 - i\omega C_p R_p)}{1 + (\omega C_p R_p)^2} = \\ &= \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2} - i \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

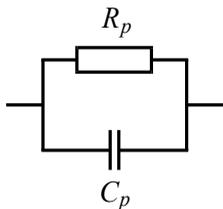


Рис. 4.1. Параллельная схема замещения

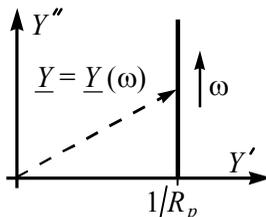


Рис. 4.2. Годограф адмиттанса параллельной схемы замещения

Выписав отдельно выражения для действительной Z' и мнимой Z'' частей импеданса

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2}, \quad (4.3)$$

$$Z'' = \frac{-\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2}, \quad (4.4)$$

можно заметить, что они связаны друг с другом простым соотношением:

$$Z'' = -\omega C_p R_p Z'. \quad (4.5)$$

Используя (4.5) в виде $\omega C_p R_p = -Z''/Z'$, можно из (4.3) исключить угловую частоту ω :

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (Z''/Z')^2}. \quad (4.6)$$

Перенеся все величины в левую часть, получим равенство $Z' + (Z''^2/Z') - R_p = 0$, которое после домножения обеих частей на Z' принимает вид

$$Z'^2 + Z''^2 - Z'R_p = 0. \quad (4.7)$$

Выражение (4.7) является уравнением окружности в декартовых координатах. Для того чтобы привести его к стандартному виду $(x^2 + y^2 = r^2$, где r — радиус), перепишем (4.7) следующим образом:

$$Z'^2 - 2Z' \frac{R_p}{2} + \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2. \quad (4.8)$$

Первые три члена в (4.8) образуют квадрат разности $(Z' - R_p/2)$, тогда

$$\left(Z' - \frac{R_p}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2, \quad (4.9)$$

что представляет собой уравнение окружности в координатах $Z' - Z''$. Физический смысл имеет только полуокружность, показанная на рис. 4.3 (годограф импеданса). Ее радиус равен $R_p/2$, а центр расположен на оси Z' на расстоянии $R_p/2$ от начала координат. Если частота переменного тока ω увеличивается (в пределе $\omega \rightarrow \infty$), то импеданс параллельной RC -цепи (рис. 4.1) стремится к нулю, т. е. конденсатор шунтирует резистор. При нулевой частоте импеданс конденсатора бесконечно велик, весь ток протекает через резистор и, соответственно, $Z \approx Z' \approx R_p$.

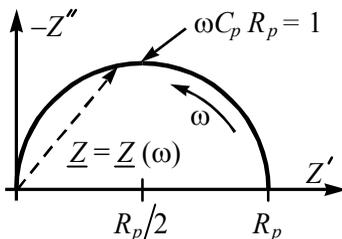


Рис. 4.3. Годограф импеданса параллельной схемы замещения

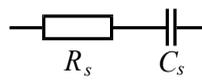


Рис. 4.4. Последовательная схема замещения

4.3. Последовательная RC -схема замещения

При последовательном соединении элементов цепи складываются их сопротивления. Поэтому при известном сопротивлении R_s резистора и емкости C_s конденсатора для последовательной RC -цепи, изображенной на рис. 4.4, выполняют сложение величин омического и емкостного сопротивлений, определяя тем самым импеданс:

$$\underline{Z} = R_s + 1/i\omega C_s, \quad (4.10)$$

где $Z' = R_s$ — действительная часть импеданса; $Z'' = -1/\omega C_s$ — мнимая часть импеданса. Откладывая в комплексной плоскости значения действительной и мнимой частей \underline{Z} для каждой частоты, можно построить годограф импеданса (рис. 4.5). Он представляет собой луч, выходящий из точки R_s на оси Z' и параллельный оси Z'' .

Адмиттанс \underline{Y} последовательной RC -цепи вычисляют как величину, обратную импедансу \underline{Z} :

$$\underline{Y} = 1/\underline{Z} = (R_s + 1/i\omega C_s)^{-1} = \frac{i\omega C_s}{1 + i\omega C_s R_s}. \quad (4.11)$$

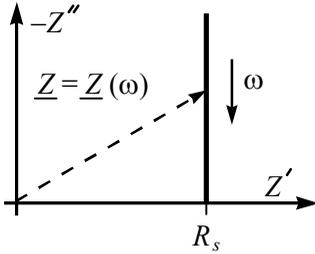


Рис. 4.5. Годограф импеданса последовательной схемы замещения

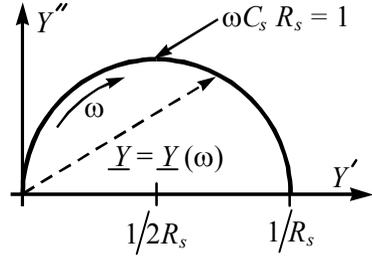


Рис. 4.6. Годограф адмиттанса последовательной схемы замещения

После выделения действительной и мнимой частей в выражении (4.11) получаем:

$$\begin{aligned} \underline{Y} &= \frac{i\omega C_s}{1 + i\omega C_s R_s} = \frac{i\omega C_s(1 - i\omega C_s R_s)}{1 + (\omega C_s R_s)^2} = \\ &= \frac{(\omega C_s)^2 R_s}{1 + (\omega C_s R_s)^2} + i \frac{\omega C_s}{1 + (\omega C_s R_s)^2}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Тогда действительная Y' и мнимая Y'' части адмиттанса соответственно равны

$$Y' = \frac{(\omega C_s)^2 R_s}{1 + (\omega C_s R_s)^2}, \quad (4.13)$$

$$Y'' = \frac{\omega C_s}{1 + (\omega C_s R_s)^2}. \quad (4.14)$$

Из (4.13) и (4.14) видно, что Y' и Y'' связаны друг с другом соотношением

$$Y' = \omega C_s R_s Y'' . \quad (4.15)$$

Выражение (4.15) в виде $\omega C_s = Y'/(Y'' R_s)$ можно использовать для исключения из (4.13) частоты ω :

$$Y'' = \frac{Y'/(Y''R_s)}{1 + (Y'/Y'')^2}. \quad (4.16)$$

Выполнив незначительные преобразования (4.16) и перенеся все величины в правую часть, получим равенство:

$$Y''^2 + Y'^2 + Y'/R_s = 0. \quad (4.17)$$

Добавив $(1/2R_s)^2$ в левую и правые части выражения (4.17), получим:

$$Y'^2 - 2\frac{Y'}{2R_s} + \left(\frac{1}{2R_s}\right)^2 + Y''^2 = \left(\frac{1}{2R_s}\right)^2. \quad (4.18)$$

В правой части (4.18) можно выделить квадрат разности. Тогда выражение для годографа адмиттанса будет иметь вид:

$$\left(Y'^2 - \frac{1}{2R_s}\right)^2 + Y''^2 = \left(\frac{1}{2R_s}\right)^2. \quad (4.19)$$

Уравнение (4.19) описывает в первом квадранте комплексной плоскости полуокружность с центром, лежащим на оси Y' в точке, отстоящей от начала координат на $1/2R_s$. Радиус окружности равен $1/2R_s$ (рис. 4.6). Как следует из рис. 4.6, в пределе высоких частот $Y \rightarrow 1/R_s$. Это означает, что при $\omega \rightarrow \infty$ импеданс конденсатора в последовательной RC-цепи (рис. 4.5) много меньше импеданса резистора. При $\omega \rightarrow 0$ (т. е. на постоянном токе) $Y \rightarrow 0$, проводимость цепи блокирована конденсатором.

Рассмотренные в пунктах 4.1 и 4.2 настоящего параграфа последовательная и параллельная схемы замещения часто используются для представления результатов измерений композитов на переменном токе. Как следует из (4.1) и (4.10), импеданс и адмиттанс однозначно определяются заданием значений R_s , C_s , или $G = 1/R_p$, C_p . Выбор параллельной либо последовательной схемы замещения остается на усмотрение экспериментатора. При выборе ЭС обычно руководствуются возможностями экспериментальной установки, физической моделью образца и величиной его импеданса. Часто для представления результатов измерений низкоомных образцов используют последовательную ЭС, а высокоомных — параллельную. Зная частоту ω , сопротив-

ление R_p и емкость C_p в параллельной эквивалентной схеме замещения, можно рассчитать сопротивление R_s и емкость C_s в последовательной схеме замещения, и наоборот:

$$C_s = C_p \left(1 + \frac{1}{(\omega C_p R_p)^2} \right); \quad (4.20)$$

$$R_s = \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2}; \quad (4.21)$$

$$C_p = \frac{C_s}{1 + (\omega C_s R_s)^2}; \quad (4.22)$$

$$R_p = R_s \left(1 + \frac{1}{(\omega C_s R_s)^2} \right). \quad (4.23)$$

Поясним смысл выражений (4.1 – 4.4). Любой образец композиционного материала (гетерогенной системы), подключенный к цепи переменного тока с частотой ω , характеризуется комплексным импедансом \underline{Z} . Как было показано в параграфе 3, импеданс однозначно задается в комплексной плоскости вектором, имеющим длину Z и повернутым на угол φ относительно действительной оси. Для образца с импедансом \underline{Z} можно подобрать простейшую (т. е. состоящую из минимального числа элементов) эквивалентную схему замещения, имеющую тот же \underline{Z} , т. е. ту же длину вектора и тот же угол поворота. Подобная схема должна обязательно содержать элемент с активным сопротивлением (резистор) и элемент с реактивным сопротивлением (конденсатор или катушку индуктивности). Причем эти два элемента могут быть соединены как последовательно, так и параллельно. И в том, и в другом случае *при известной (фиксированной) частоте* ω , “подбирая” номиналы резистора и конденсатора (катушки индуктивности), можно добиться полного совпадения импеданса простейшей эквивалентной схемы замещения и импеданса исследуемого образца.

4.4. Параллельная RC-цепь с добавочным резистором

При анализе параллельной R_2C_2 -цепи с добавочным сопротивлением R_1 (последовательно-параллельная схема замещения, показанная на рис. 4.7) можно применить результаты пункта 4.1. Резистор R_1 и R_2C_2 -цепь соединены последовательно. Поэтому импеданс схемы (рис. 4.7) есть сумма импедансов $\underline{Z}_1 = R_1$ и $\underline{Z}_2 = (1/R_2 + i\omega C_2)^{-1}$. Воспользовавшись (4.2), получим:

$$\begin{aligned} \underline{Z} &= R_1 + (1/R_2 + i\omega C_2)^{-1} = \\ &= R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} - i \frac{\omega C_2 R_2^2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Соответственно действительная Z' и мнимая Z'' части импеданса последовательно-параллельной схемы равны:

$$Z' = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}, \quad (4.25)$$

$$Z'' = \frac{-\omega C_2 R_2^2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \quad (4.26)$$

Перепишав (4.25) и (4.26) в более удобном для анализа виде

$$Z' - R_1 = \frac{R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}, \quad (4.25')$$

$$Z'' = -\omega C_2 R_2 \frac{R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}, \quad (4.26')$$

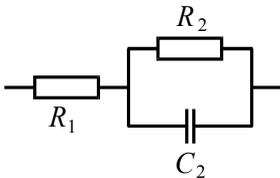


Рис. 4.7. Параллельная RC-цепь с добавочным резистором

можно заметить, что Z' и Z'' связаны между собой выражением, аналогичным (4.5). Сопротивлению R_p и емкости C_p соответствуют R_2 и C_2 , а Z' — $(Z' - R_1)$:

$$Z'' = -\omega C_2 R_2 (Z' - R_1). \quad (4.27)$$

Используя (4.27) в виде $\omega C_2 R_2 = -Z''/(Z' - R_1)$, исключим из (4.25) угловую частоту ω :

$$Z' - R_1 = \frac{R_2}{1 + Z''^2/(Z' - R_1)^2}. \quad (4.28)$$

Выполнив преобразования и перенеся все слагаемые в правую часть, получим:

$$Z'^2 - Z'(2R_1 + R_2) + R_1^2 + R_1 R_2 + Z''^2 = 0. \quad (4.29)$$

Добавим $(R_2/2)^2$ в левую и правую части (4.29):

$$Z'^2 - Z'(2R_1 + R_2) + Z''^2 + R_1^2 + 2R_1 \frac{R_2}{2} + \left(\frac{R_2}{2}\right)^2 = \left(\frac{R_2}{2}\right)^2. \quad (4.30)$$

Последние три слагаемые в (4.30) представляют собой квадрат суммы. Тогда

$$Z'^2 - 2Z' \left(R_1 + \frac{R_2}{2}\right) + \left(R_1 + \frac{R_2}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_2}{2}\right)^2. \quad (4.31)$$

Выделив квадрат разности (первые три слагаемые в (4.31)), получим уравнение годографа импеданса для последовательно-параллельной схемы:

$$\left(Z' - \left[R_1 + \frac{R_2}{2}\right]\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_2}{2}\right)^2. \quad (4.32)$$

В комплексной плоскости годограф (рис. 4.8) представляет собой полуокружность с центром на оси Z' в точке, отстоящей от начала координат на расстояние $R_1 + R_2/2$. Радиус полуокружности равен $R_2/2$. Годограф импеданса пересекает ось Z' в двух точках, соответствующи-

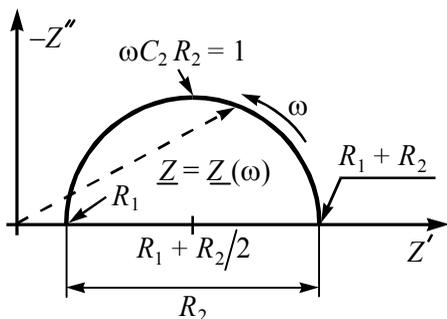


Рис. 4.8. Годограф импеданса параллельной RC -цепи с добавочным шунтированием

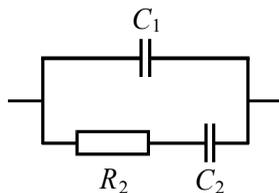


Рис. 4.9. Последовательная RC -цепь, шунтированная конденсатором

щих $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$. При бесконечно большой частоте конденсатор C_2 шунтирует резистор R_2 и, соответственно, импеданс последовательно-параллельной схемы определяется резистором R_1 : $Z \approx Z_1 \approx R_1$. При нулевой частоте импеданс конденсатора C_2 бесконечно велик, и весь ток протекает только через резисторы R_1 и R_2 . Тогда $Z \approx Z' \approx R_1 + R_2$.

4.5. Последовательная RC -цепь, шунтированная конденсатором

Рассмотрим последовательную R_2C_2 -цепь, шунтированную конденсатором C_1 (рис. 4.9). Для этого воспользуемся понятием комплексной емкости (комплексной диэлектрической проницаемости). Напомним, что статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s — это число, показывающее, во сколько раз уменьшается сила взаимодействия двух точечных зарядов при замещении вакуума веществом. Емкость вакуумного конденсатора возрастет в ϵ_s раз, если его заполнить диэлектриком, имеющим статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s .

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\underline{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$ учитывает кроме относительной диэлектрической проницаемости диэлектрика (действительная часть — ϵ') еще и потери, связанные с переполя-

ризацияй и сквозной проводимостью (мнимая часть — ε''). Комплексная емкость и комплексная диэлектрическая проницаемость связаны соотношением

$$\underline{C} = \underline{\varepsilon}C_0 = \varepsilon' C_0 - i\varepsilon'' C_0 = C' - iC'', \quad (4.33)$$

где C_0 — емкость конденсатора, имеющего те же геометрические размеры, что и исследуемый, но не заполненного веществом (вакуумного конденсатора).

Рассмотрим схему, приведенную на рис. 4.9. Так как конденсатор C_1 и последовательная R_2C_2 -цепь соединены параллельно, то адмиттанс \underline{Y} схемы представляет собой сумму адмиттансов конденсатора \underline{Y}_1 и адмиттанса R_2C_2 -цепи \underline{Y}_2 . Основываясь на полученном ранее выражении (4.11) для адмиттанса последовательно соединенных конденсатора и резистора, можно записать:

$$\begin{aligned} \underline{Y} &= \underline{Y}_1 + \underline{Y}_2 = i\omega C_1 + (R_2 + 1/i\omega C_2)^{-1} = \\ &= i\omega C_1 + \frac{(\omega C_2)^2 R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} + i \frac{\omega C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Воспользовавшись тем, что $\underline{C} = \underline{Y}/i\omega$, перейдем в (4.34) от комплексной проводимости (адмиттанса) к комплексной емкости \underline{C} и выделим при этом действительную C' и мнимую C'' части \underline{C} :

$$\begin{aligned} \underline{C} &= (i\omega)^{-1} \left(i\omega C_1 + \frac{(\omega C_2)^2 R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} + i \frac{\omega C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} \right) = \\ &= C_1 + \frac{\omega C_2^2 R_2}{i(1 + (\omega C_2 R_2)^2)} + \frac{C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} = \\ &= C_1 + \frac{C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} - i \frac{\omega C_2^2 R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Таким образом, имеем:

$$C' = C_1 + \frac{C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}, \quad (4.36)$$

$$C'' = \omega C_2 R_2 \frac{C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \quad (4.37)$$

Перепишем (4.36) в виде $C' - C_1 = \frac{C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}$. Видно, что C' и C'' связаны между собой соотношением

$$C'' = \omega C_2 R_2 (C' - C_1). \quad (4.38)$$

Воспользуемся (4.38) и исключим из (4.36) угловую частоту ω :

$$C' - C_1 = \frac{C_2}{1 + C''^2 / (C' - C_1)^2}. \quad (4.39)$$

Перенеся все члены в левую часть выражения (4.39), раскрыв скобки и приведя подобные слагаемые, получим:

$$C'^2 - 2C'C_1 + C_1^2 + C''^2 - C_2 C' + C_2 C_1 = 0. \quad (4.40)$$

Добавим $(C_2/2)^2$ в левую и правую части (4.40):

$$C'^2 - C'(2C_1 + C_2) + C_1^2 + 2C_1 \frac{C_2}{2} + \left(\frac{C_2}{2}\right)^2 + C''^2 = \left(\frac{C_2}{2}\right)^2. \quad (4.41)$$

Третье, четвертое и пятое слагаемые в (4.41) представляют собой квадрат суммы. Выделим его и вынесем за скобку двойку из второго слагаемого:

$$C'^2 - 2C' \left(C_1 + \frac{C_2}{2}\right) + \left(C_1 + \frac{C_2}{2}\right)^2 + C''^2 = \left(\frac{C_2}{2}\right)^2. \quad (4.42)$$

Далее можно повторить процедуру для первого, второго и третьего слагаемых в (4.42). В итоге получим

$$\left(C' - \left[C_1 + \frac{C_2}{2}\right]\right)^2 + C''^2 = \left(\frac{C_2}{2}\right)^2. \quad (4.43)$$

Годограф \underline{C} последовательной $R_2 C_2$ -цепи, зашунтированной емкостью C_1 , приведен на рис. 4.10. Он представляет собой полуокружность с центром на оси C' в точке $C_1 + C_2/2$. Радиус окружности равен $C_2/2$. Окружность пересекает ось C' в двух точках. При малой

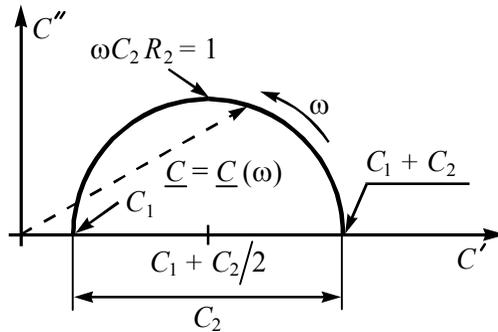


Рис. 4.10. Годограф комплексной емкости последовательной RC -цепи, зашунтированной емкостью

частоте ($\omega \ll 1/C_2 R_2$) ток протекает в обеих параллельных ветвях. Адмиттансы ветвей при суммировании дают сопоставимые друг с другом вклады. Значит, и на годографе \underline{C} емкость цепи представляет собой сумму емкостей двух конденсаторов — C_1 и C_2 . С увеличением частоты адмиттансы обоих конденсаторов “согласованно” ($Y_{1,2} \propto \omega$) увеличивается, однако к конденсатору C_1 последовательно подсоединен резистор R_2 , адмиттанс которого не зависит от частоты. Поэтому при растущей частоте (в пределе $\omega \rightarrow \infty$) адмиттанс конденсатора C_2 обязательно превысит адмиттанс последовательной $R_2 C_2$ -цепи. Соответственно, общий адмиттанс схемы, показанной на рис. 4.9, будет определяться при $\omega \rightarrow \infty$ конденсатором C_1 , что соответствует пересечению годографа комплексной емкости с осью C' в точке C_1 .

4.6. Последовательная RC -цепь, шунтированная резистором

Рассмотрим схему, приведенную на рис. 4.11. Адмиттанс \underline{Y} схемы будет представлять собой сумму адмиттанса \underline{Y}_1 резистора R_1 и ад-

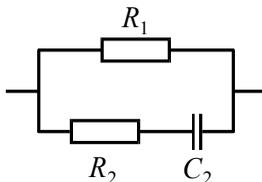


Рис. 4.11. Последовательная RC -цепь, зашунтированная резистором

миттанса \underline{Y}_2 цепи из последовательно соединенных резистора R_2 и конденсатора C_2 . Используя полученные в пункте 4.3 результаты (4.11), можно записать:

$$\begin{aligned} \underline{Y} &= \underline{Y}_1 + \underline{Y}_2 = 1/R_1 + (R_2 + 1/i\omega C_2)^{-1} = \\ &= \frac{1}{R_1} + \frac{(\omega C_2)^2 R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} + i \frac{\omega C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Согласно (4.44) действительная и мнимая части адмиттанса последовательной RC -цепи, зашунтированной конденсатором, равны:

$$Y' = \frac{1}{R_1} + \frac{(\omega C_2)^2 R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}; \quad (4.45)$$

$$Y'' = \frac{\omega C_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \quad (4.46)$$

Сравнив (4.45) и (4.46), можно заметить, что Y' и Y'' связаны между собой соотношением

$$Y' - 1/R_1 = \omega C_2 R_2 Y''. \quad (4.47)$$

Перепишем (4.45) в виде

$$Y' - \frac{1}{R_1} = \frac{(\omega C_2 R_2)^2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} \frac{1}{R_2}. \quad (4.48)$$

Далее воспользуемся (4.47) для того, чтобы исключить из (4.48) угловую частоту ω :

$$Y' - \frac{1}{R_1} = \left(\frac{Y' - 1/R_1}{Y''} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{Y' - 1/R_1}{Y''} \right)^2 \right)^{-1} \frac{1}{R_2}. \quad (4.49)$$

Сократив правую часть (4.49) на $1/Y''^2$, получим:

$$Y' - \frac{1}{R_1} = \frac{(Y' - 1/R_1)^2}{Y'' + (Y' - 1/R_1)^2} \frac{1}{R_2}. \quad (4.50)$$

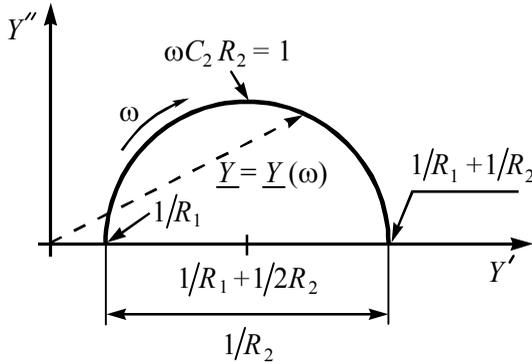


Рис. 4.12. Годограф адмиттанса последовательной RC -цепи, зашунтированной резистором

Разделив левую и правую часть (4.50) на $Y' - 1/R_1$ и перенеся все члены в левую часть, можно получить уравнение годографа

$$Y''^2 + (Y' - 1/R_1)^2 - (Y' - 1/R_1)/R_2 = 0. \quad (4.51)$$

Перепишем (4.51) в виде, удобном для выделения квадрата разности:

$$Y''^2 + (Y' - 1/R_1)^2 - 2(Y' - 1/R_1)/2R_2 + (1/2R_2)^2 = (1/2R_2)^2. \quad (4.52)$$

Второе, третье и четвертое слагаемые в (4.52) представляют собой квадрат разности. Выделив его, получим:

$$Y''^2 + (Y' - [1/R_1 + 1/2R_2])^2 = (1/2R_2)^2. \quad (4.53)$$

Годограф \underline{Y} последовательной RC -цепи, зашунтированной резистором, приведен на рис. 4.12. Он представляет собой полуокружность с центром на оси Y' в точке $1/R_1 + 1/2R_2$. Радиус окружности равен $1/2R_2$. Окружность пересекает ось Y' в двух точках.

При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) проводимость конденсатора мала, и основной вклад в адмиттанс схемы дает резистор R_1 . На рис. 4.12 этому соответствует пересечение годографа с осью Y' в точке $1/R_1$. По мере увеличения частоты проводимость на переменном токе конденсатора C_2 увеличивается, и при частотах $\omega \gg 1/R_2 C_2$ она превы-

шает проводимость резистора R_2 . В этом случае адмиттанс схемы определяется суммой проводимостей резисторов R_1 и R_2 , чему соответствует пересечение при $\omega \rightarrow \infty$ годографа с осью Y' в точке $1/R_1 + 1/R_2$.

4.7. Параллельная RC -цепь с добавочным конденсатором

Для анализа эквивалентных схем в пунктах 4.4 – 4.6 были выбраны именно те (в каждом случае свои) комплексные величины, годограф которых имеет вид полуокружности. Если такое возможно при исследовании реальных гетерогенных систем, то значительно облегчается аппроксимация результатов измерений и соответственно нахождение параметров эквивалентной схемы замещения ГС. Однако, во-первых, не всегда удастся сразу правильно выбрать эквивалентную схему замещения, во-вторых, не для всех эквивалентных схем можно подобрать комплексную величину, годограф которой имел бы вид полуокружности. В общем случае годографы комплексных величин эквивалентных схем замещения гетерогенных систем представляют собой комбинации полуокружностей и лучей.

Для примера рассмотрим эквивалентную схему замещения, приведенную на рис. 4.13а. Конденсатор C_1 и параллельная R_2C_2 -цепь соединены последовательно. Следовательно, импеданс цепи будет равен сумме импедансов конденсатора C_1 и R_2C_2 -цепи:

$$\underline{Z} = \underline{Z}_1 + \underline{Z}_2 = 1/i\omega C_1 + 1/\underline{Y}_2. \quad (4.54)$$

Адмиттанс \underline{Y}_2 представляет собой сумму адмиттанса резистора R_2 и конденсатора C_2 . Воспользовавшись полученными в пункте 4.2 результатами (см. (4.6), можно записать:

$$\underline{Z} = \frac{R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} - i \left(\frac{1}{\omega C_1} + \frac{\omega C_2 R_2^2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2} \right) \quad (4.55)$$

Таким образом, действительная и мнимая части импеданса параллельной R_2C_2 -цепи с добавочным конденсатором C_1 будут равны

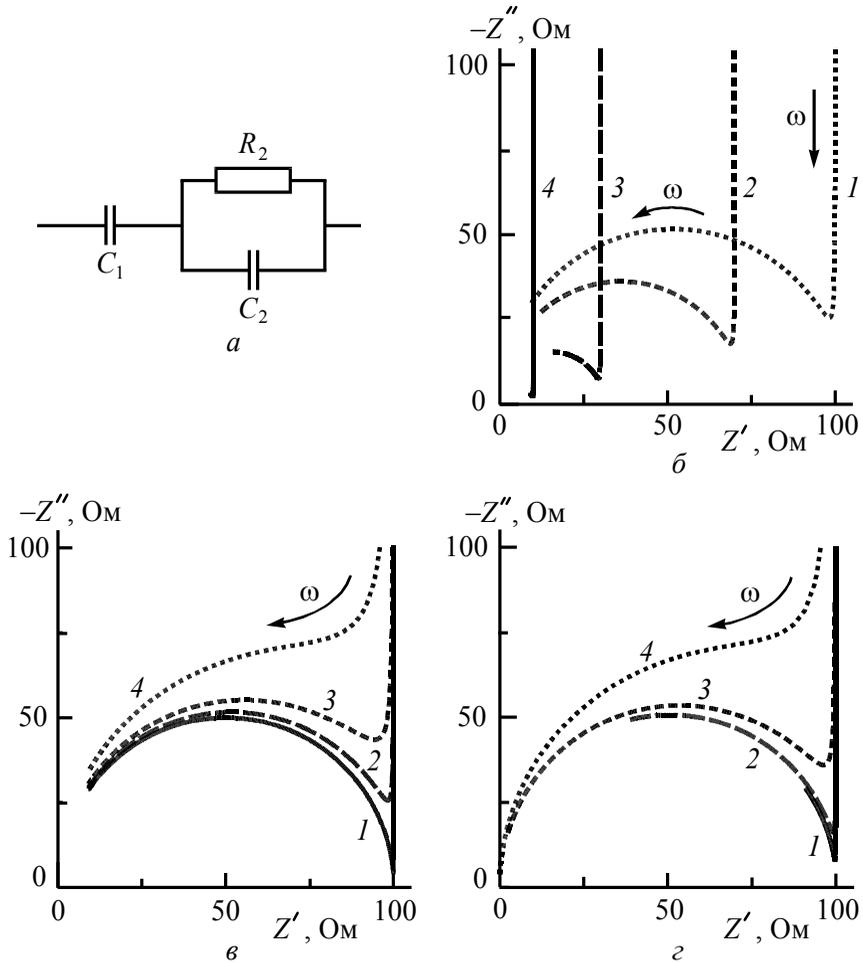


Рис. 4.13. Параллельная RC-цепь с добавочным конденсатором (а) и примеры ее годографов импеданса в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Гц:

- δ — $C_1 = 300$ нФ; $C_2 = 5$ нФ;
 $R_2 = 100$ Ом (кривая 1), $R_2 = 70$ Ом (2), $R_2 = 30$ Ом (3), $R_2 = 10$ Ом (4);
- ϵ — $C_2 = 5$ нФ; $R_2 = 100$ Ом;
 $C_1 = 10$ мкФ (кривая 1), $C_1 = 300$ нФ (2), $C_1 = 100$ нФ (3), $C_1 = 30$ нФ (4);
- z — $C_1 = 300$ нФ; $R_2 = 100$ Ом;
 $C_2 = 0.5$ нФ (кривая 1), $C_2 = 2$ нФ (2), $C_2 = 10$ нФ (3), $C_2 = 50$ нФ (4)

$$Z' = \frac{R_2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}; \quad (4.56)$$

$$Z'' = \frac{-1}{\omega C_1} - \frac{\omega C_2 R_2^2}{1 + (\omega C_2 R_2)^2}. \quad (4.57)$$

Сравнив формулы (4.56), (4.57) и (4.3), (4.4), (4.10), можно заметить, что годограф импеданса для схемы, приведенной на рис. 4.13а, будет состоять из двух частей: 1) луча, параллельного оси ординат (первое слагаемое в выражении (4.57)); 2) полуокружности, имеющей радиус $R_2/2$ (выражение (4.56) и второе слагаемое в (4.57)). При увеличении частоты переменного тока $\omega \rightarrow \infty$ импеданс схемы стремится к нулю, т. е. окружность годографа касается начала координат, что соответствует прохождению переменного тока по конденсаторам C_1 и C_2 . При $\omega \rightarrow 0$ импедансы конденсаторов C_1 и C_2 бесконечно велики, т. е. $Z'' \rightarrow \infty$. То, как сопрягаются луч и окружность в годографе импеданса, определяется соотношением величин импедансов резистора и конденсаторов. На рис. 4.13б–г показаны трансформации годографа импеданса в фиксированном интервале частот при изменении одного из элементов эквивалентной схемы: сопротивления R_1 (рис. 4.13б), емкости C_1 (рис. 4.13в), емкости C_2 (рис. 4.13г). Из рис. 4.13 видно, что при прочих равных условиях полуокружность в годографе импеданса выделяется тем четче, чем больше отношение C_1/C_2 . Кроме того, чем меньше $1/R_2 C_2$, тем полнее при фиксированном диапазоне частот годограф описывает полуокружность.

В заключение следует отметить, что, варьируя представления экспериментальных результатов и последовательно строя годографы импеданса, адмиттанса, комплексной емкости (диэлектрической проницаемости), комплексного электрического модуля, можно достаточно быстро получить наглядное представление о свойствах ГС и оценку их электрических параметров. Для получения точных значений графоаналитический метод применим далеко не всегда.

5. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА

Простейшие экспериментальные установки для измерения эффективных электропроводности и емкости на переменном токе основаны на электрической схеме типа моста Уитстона.

Рассмотрим вначале принцип действия моста Уитстона на постоянном токе (рис. 5.1а). Мост называется сбалансированным (уравновешенным) тогда, когда точки В и D имеют один и тот же потенциал: $U_{BD} = 0$. Это означает равенство разностей потенциалов $U_{AB} = U_{AD}$ и $U_{BC} = U_{DC}$. Равенство $U_{AB} = U_{AD}$ эквивалентно

$$I_1 R_1 = I_2 R_4, \quad (5.1)$$

где I_1 — сила тока в ветви АВ, а I_2 — сила тока в ветви AD.

Ток между точками В и D отсутствует, и сила тока в резисторе R_2 равна I_1 , а в резисторе R_3 равна I_2 . Таким образом, из $U_{BC} = U_{DC}$ следует

$$I_1 R_2 = I_2 R_3. \quad (5.2)$$

Воспользовавшись (5.2), из (5.1) получим:

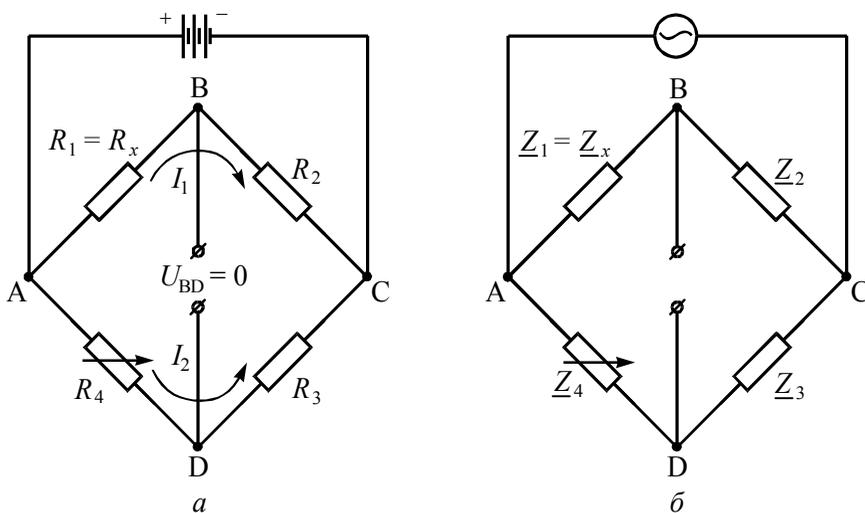


Рис. 5.1. Мостовые схемы для исследования композитов на постоянном (а) и переменном токе (б)

$$I_1 R_1 = I_2 R_4 = (I_1 R_2 / R_3) R_4. \quad (5.3)$$

Отсюда следует соотношение, связывающее сопротивления резисторов на постоянном токе в сбалансированном мосте Уитстона:

$$R_1 / R_4 = R_2 / R_3. \quad (5.4)$$

Для того чтобы определить неизвестное сопротивление $R_1 = R_x$ с помощью подстроечного резистора (например, R_4), выполняют балансировку моста: добиваются нулевой разности потенциалов между точками В и D. Для измерения U_{BD} может использоваться любой вольтметр с высоким входным сопротивлением. Далее по соотношению (5.4) вычисляют величину R_x .

На переменном токе (рис. 5.1б) для получения постоянной во времени нулевой разности потенциалов между точками В и D необходимо, чтобы разности потенциалов на элементах моста с импедансами \underline{Z}_1 и \underline{Z}_4 , а также \underline{Z}_2 и \underline{Z}_3 были идентичны как по амплитуде, так и по фазе. Выражения (5.1) и (5.2) можно переписать следующим образом:

$$\dot{I}_1 \underline{Z}_1 = \dot{I}_2 \underline{Z}_4; \quad \dot{I}_1 \underline{Z}_2 = \dot{I}_2 \underline{Z}_3. \quad (5.5)$$

Условие равновесия, аналогичное (5.4), будет выглядеть так:

$$\frac{\underline{Z}_1}{\underline{Z}_4} = \frac{\underline{Z}_2}{\underline{Z}_3} \quad \text{или} \quad \underline{Z}_1 \underline{Z}_3 = \underline{Z}_2 \underline{Z}_4. \quad (5.6)$$

Учитывая, что \underline{Z} есть комплексная величина, имеем:

$$\underline{Z}_1 \underline{Z}_3 \exp i(\varphi_1 + \varphi_3) = \underline{Z}_2 \underline{Z}_4 \exp i(\varphi_2 + \varphi_4), \quad (5.7)$$

что соответствует системе уравнений

$$\left. \begin{aligned} \underline{Z}_1 \underline{Z}_3 &= \underline{Z}_2 \underline{Z}_4 \\ \varphi_1 + \varphi_3 &= \varphi_2 + \varphi_4 \end{aligned} \right\}, \quad (5.8)$$

или

$$\left. \begin{aligned} \underline{Z}'_1 \underline{Z}'_3 - \underline{Z}''_1 \underline{Z}''_3 &= \underline{Z}'_2 \underline{Z}'_4 - \underline{Z}''_2 \underline{Z}''_4 \\ \underline{Z}'_1 \underline{Z}''_3 + \underline{Z}'_3 \underline{Z}'_1 &= \underline{Z}'_2 \underline{Z}''_4 + \underline{Z}'_4 \underline{Z}''_2 \end{aligned} \right\}, \quad (5.9)$$

если использовать алгебраическую форму записи $\underline{Z} = \underline{Z}' + i\underline{Z}''$.

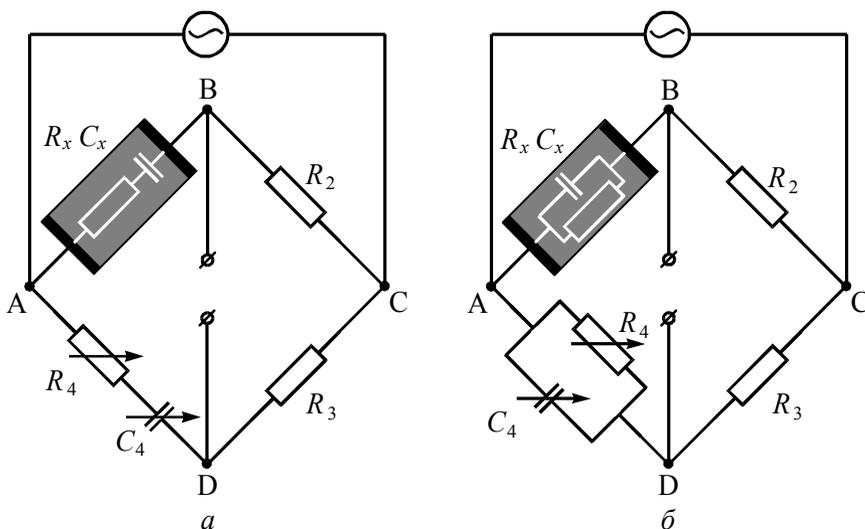


Рис. 5.2. Мосты импеданса (а) и адмиттанса (б)

Из второго уравнения в (5.8) видно, каким по характеру должны быть сопротивления в “плечах” уравновешенного моста переменного тока. Например, если в двух смежных плечах включены активные сопротивления (т. е. $\varphi_2 = \varphi_3 = 0$), то в двух других смежных плечах должны быть элементы с реактивным импедансом одного типа — либо емкостного, либо индуктивного (т. е. $\text{sign}(\varphi_1) = \text{sign}(\varphi_4)$). Если активные сопротивления включены в противоположные “плечи” моста (т. е. $\varphi_2 = \varphi_4 = 0$), то в два других следует включить элементы с противоположными реактивными импедансами, например емкость и индуктивность (т. е. должно быть $\text{sign}(\varphi_1) = -\text{sign}(\varphi_4)$).

Для измерения параметров гетерогенных систем используют различные мостовые схемы. Рассмотрим только две из них. Образец ГС подключают в одно из плеч моста переменного тока. Если он обладает большим сопротивлением, то используют схему, приведенную на рис. 5.2а. Такой мост называют мостом импеданса. Сопротивление R_x и емкость C_x изучаемого образца уравниваются переменными резистором R_4 и конденсатором C_4 . Определим условия баланса и фор-

мулы, связывающие неизвестные значения C_x и R_x образца со значениями емкости и сопротивлений других элементов моста.

Импеданс элементов, составляющих мост, равен:

$$\begin{aligned}\underline{Z}_x &= R_x + i \frac{-1}{\omega C_x}, \\ \underline{Z}_2 &= R_2, \\ \underline{Z}_3 &= R_3, \\ \underline{Z}_4 &= R_4 + i \frac{-1}{\omega C_4}.\end{aligned}\tag{5.10}$$

Используя (5.9), получаем выражение для R_x и C_x :

$$\begin{aligned}R_x &= \frac{R_2}{R_3} R_4, \\ C_x &= \frac{R_3}{R_2} C_4.\end{aligned}\tag{5.11}$$

Соединенные параллельно переменные конденсатор и резистор образуют так называемый мост адмиттанса (рис. 5.2б). Он используется для изучения низкоомных образцов. В этом случае условие равновесия (5.6) удобно записать в виде

$$\frac{1}{\underline{Z}_x} \underline{Z}_2 = \frac{1}{\underline{Z}_4} \underline{Z}_3.\tag{5.12}$$

Тогда можно использовать следующие выражения для импедансов и адмиттансов элементов моста:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\underline{Z}_x} &= \frac{1}{R_x} + i\omega C_x, \\ \underline{Z}_2 &= R_2, \\ \underline{Z}_3 &= R_3, \\ \frac{1}{\underline{Z}_4} &= \frac{1}{R_4} + i\omega C_4.\end{aligned}\tag{5.13}$$

Подставив (5.13) в (5.12) и разделив действительную и мнимую части, получим выражение, идентичное (5.11):

$$R_x = \frac{R_2}{R_3} R_4,$$

$$C_x = \frac{R_3}{R_2} C_4.$$

Измерение импеданса и адмиттанса можно выполнять при помощи куметра (измерителя добротности). Работа куметров основывается на эффекте резонанса в последовательном RCL -контуре. Принципиальная схема куметра приведена на рис. 5.3. Резистор R , конденсатор переменной емкости C и образцовая катушка индуктивности L образуют колебательный контур. Падение напряжения на резисторе R контролируется термопарным вольтметром V_1 . Сопротивление резистора R обычно мало (доли Ома), что позволяет свести к минимуму его влияние на параметры исследуемого образца и повысить исходную добротность контура. Падение напряжения на конденсаторе регистрируется с помощью вольтметра переменного тока V_2 . Отношение V_1/V_2 (сравни с (2.19)) представляет собой добротность Q контура. Обычно вольтметр V_2 градуируется непосредственно в значениях добротности.

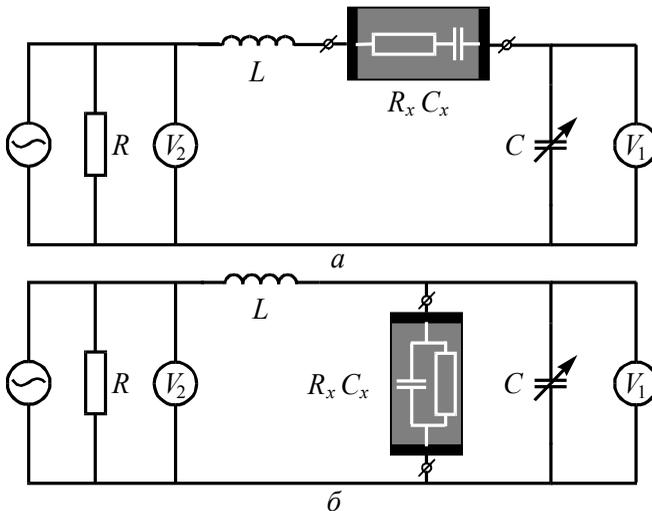


Рис. 5.3. Принципиальная схема куметра. Подключение низкоомных (а) и высокоомных (б) образцов

Если образец имеет малые значения активного сопротивления при малых и средних значениях индуктивности или же имеет большую емкость, то его подключают последовательно с конденсатором переменной емкости C (рис. 5.3а). Для измерений больших значений активного сопротивления (мегаомы и более), индуктивности свыше 100 мГн или малых (ниже 400 пФ) емкостей следует использовать параллельную схему включения (рис. 5.3б). Отметим, что приведенные здесь граничные значения сопротивления, индуктивности и емкости являются приблизительными. Для различных куметров они могут значительно отличаться. Поэтому при проведении эксперимента следует руководствоваться инструкцией к прибору.

Рассмотрим в качестве примера измерение образца, имеющего большие значения емкости. Процесс измерения состоит из нескольких этапов. Первоначально с помощью конденсатора C , емкость которого может изменяться, RCL -контур куметра настраивается в резонанс на требуемой частоте ω_0 . Настройка выполняется без исследуемого образца. Пусть емкость конденсатора C при резонансе в контуре без образца равна C_1 , добротность контура в момент достижения резонанса — Q_1 . Далее образец присоединяется последовательно с конденсатором переменной емкости C (рис. 5.3а), и прибор вновь настраивается в резонанс на той же частоте ω_0 . Так как при этом вносятся дополнительные потери в контур, то значение добротности контура будет уже другим — $Q_2 \neq Q_1$. Образец и конденсатор переменной емкости соединены последовательно, поэтому суммарное значение емкости RCL -контура с образцом будет равно $C_\Sigma = C_2 C_x / (C_2 + C_x)$, где C_x — емкость исследуемого образца, C_2 — емкость подстроечного конденсатора, при которой наблюдается резонанс в контуре с образцом. Так как значение резонансной частоты для контура с образцом и без него оставлено без изменений, то суммарное значение емкости равно $C_\Sigma = C_1$. Тогда емкость исследуемого образца:

$$C_x = C_1 C_2 / (C_2 - C_1). \quad (5.14)$$

Согласно (2.19) сопротивление резистора $R = 1/(\omega_0 C_1 Q_1)$, а сопротивление последовательно соединенных резистора и образца $R_\Sigma = 1/(\omega_0 C_2 Q_2)$. Следовательно, сопротивление собственно образца:

$$R_x = R_{\Sigma} - R = \frac{1}{\omega_0 C_2 Q_2} - \frac{1}{\omega_0 C_1 Q_1} = \frac{C_1 Q_1 - C_2 Q_2}{\omega_0 C_1 Q_1 C_2 Q_2}. \quad (5.15)$$

Если высокоомный образец присоединен параллельно с конденсатором переменной емкости (см. рис. 5.3б), то его емкость и сопротивление находят по формулам:

$$C_x = C_1 - C_2, \quad (5.16)$$

$$R_x = \frac{Q_1 Q_2}{\omega_0 C_1 (Q_1 - Q_2)}. \quad (5.17)$$

Распространенным методом измерения импеданса и адмиттанса является также метод вольтметра-амперметра, который сводится к измерению токов и напряжений в цепи с исследуемым объектом. По определению

$$\underline{Z} = \frac{\dot{U}}{\dot{I}} = \frac{U' + iU''}{I' + iI''} = \frac{U'I' + U''I''}{I'^2 + I''^2} + i \frac{U''I' - U'I''}{I'^2 + I''^2}. \quad (5.18)$$

Согласно (5.18) действительная и мнимая составляющие импеданса соответственно равны:

$$Z' = \frac{U'I' + U''I''}{I'^2 + I''^2}; \quad (5.19)$$

$$Z'' = \frac{U''I' - U'I''}{I'^2 + I''^2}. \quad (5.20)$$

В случае адмиттанса справедливы аналогичные соотношения:

$$Y' = \frac{I'U'' + I''U'}{U'^2 + U''^2}; \quad (5.21)$$

$$Y'' = \frac{U'I'' - U''I'}{U'^2 + U''^2}. \quad (5.22)$$

При исследовании высокоомных объектов ($1 \text{ кОм} \leq Z \leq 10 \text{ МОм}$), когда генератор сигнала может считаться источником напряжения, измеряются действительная и мнимая составляющие адмиттанса. Для представления результатов используется параллельная эквивалентная схема замещения. При параллельном соединении элементов ЭС напряжение на них одно и то же. Векторную диаграмму удобно строить

относительно оси напряжений (см. также рис. 2.14). Мнимая часть комплексного напряжения равна нулю, следовательно, выражения (5.19) и (5.20) упрощаются до:

$$Y' = I'/U'; \quad (5.23)$$

$$Y'' = I''/U'. \quad (5.24)$$

В случае низкоомных объектов ($1 \text{ Ом} \leq Z \leq 100 \text{ Ом}$), когда источник сигнала работает как генератор тока, более удобным является измерение действительной и мнимой частей импеданса и, соответственно, используется последовательная эквивалентная схема. Величина силы тока в элементах последовательной ЭС одна и та же. Векторная диаграмма в данном случае строится относительно оси токов (см. рис. 2.10). Мнимая часть комплексного тока равна нулю, и из выражений (5.21) и (5.22) следует

$$Z' = U'/I'; \quad (5.25)$$

$$Z'' = U''/I'. \quad (5.26)$$

Упрощенная блок-схема электронных приборов (например, Е7-12, Е7-14, Е7-20), измеряющих импеданс (адмиттанс) по принципу вольтметра-амперметра, показана на рис. 5.4. Напряжение с частотой $25 \text{ Гц} \leq f \leq 1 \text{ МГц}$ от генератора подается на измеряемый объект. Преобразователь формирует два напряжения, одно из которых \dot{U}_I пропорционально току через измеряемый объект, другое \dot{U}_U — напряжению на объекте. В состав логометра входят синхронный детектор, интегра-

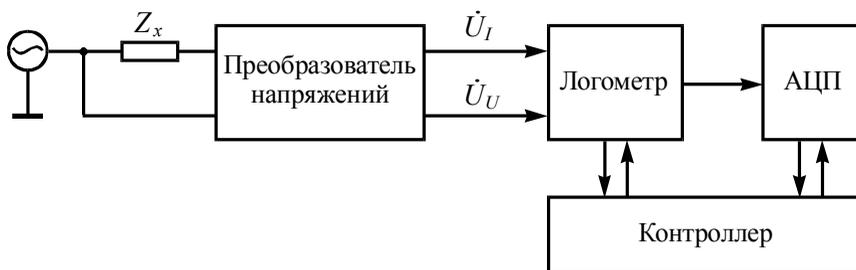


Рис. 5.4. Упрощенная блок-схема измерителя импеданса, работающего по принципу вольтметра-амперметра

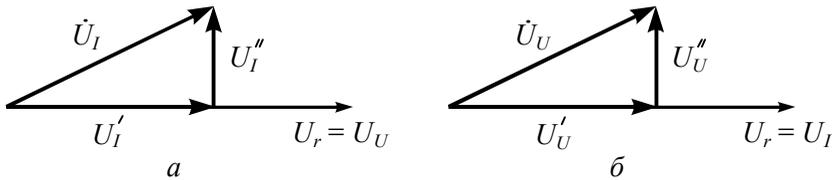


Рис. 5.5. Векторные диаграммы напряжений, анализируемых синхронным детектором логометра: *а* — при измерении высокоомных объектов, *б* — низкоомных

тор, фазовращатель. При подаче на входы синхронного детектора исследуемого и опорного U_r сигналов на выходе получают сигнал, пропорциональный косинусу сдвига фаз. Для высокоомных образцов в качестве опорного напряжения выбирается $\dot{U}_U = U'_U$, исследуемым сигналом является \dot{U}_I . Действительная часть U'_I выделяется синхронным детектором как проекция вектора \dot{U}_I на опорное напряжение $U_r = U_U$ (рис. 5.5*а*). Далее интегратором измеряется отношение U'_I/U'_U , которое пропорционально действительной части адмиттанса $Y' \propto U'_I/U'_U$ (см. (5.23)). Для выделения мнимой части U''_I фаза опорного напряжения фазовращателем поворачивается на 90° . После этого синхронным детектором еще раз определяется проекция \dot{U}_I на опорное напряжение U_r (фаза которого теперь уже повернута на 90°) и интегратором согласно (5.24) рассчитывается мнимая часть адмиттанса $Y'' \propto U''_I/U'_U$. Для низкоомных объектов роль опорного напряжения играет $\dot{U}_I = U'_I$. Действительная часть U'_U выделяется синхронным детектором как проекция вектора \dot{U}_U на опорное напряжение $U_r = U_I$ (рис. 5.5*б*), затем интегратором в соответствии с (5.25) определяется $Z' \propto U'_U/U'_I$. Далее фаза опорного напряжения фазовращателем поворачивается на 90° , синхронным детектором выделяется U''_U , затем интегратором согласно (5.26) определяется $Z'' \propto U''_U/U'_I$. Полученные данные преобразуются в цифровой сигнал аналого-цифровым преобразователем (АЦП). Расчеты других иммитансных параметров (C_p, R_p, C_s, R_s и т. п.) выполняются контроллером.

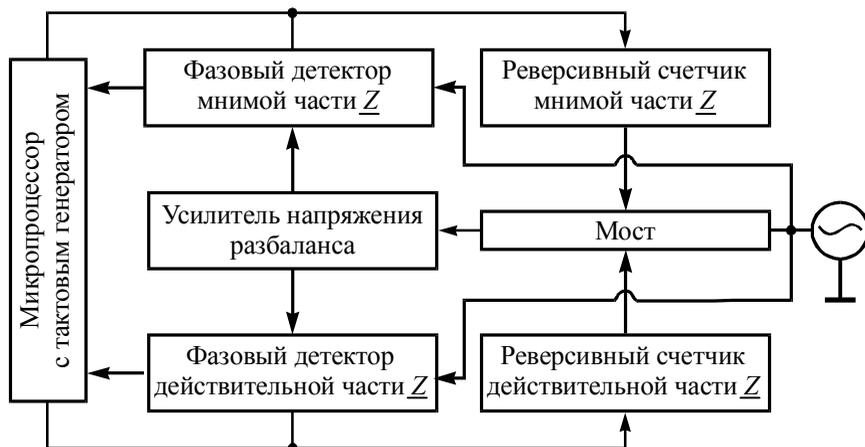


Рис. 5.6. Блок-схема цифрового измерителя импеданса на основе моста переменного тока

Чаще всего для измерения импеданса применяются различные цифровые приборы, основанные на мостовых схемах или схемах сравнения. Один и тот же прибор способен измерять импеданс, сдвиг фаз, добротность, тангенс угла диэлектрических потерь, емкость и сопротивление как по параллельной, так и по последовательной эквивалентным схемам замещения. Частота генератора может изменяться в широких пределах (например, для НР4284 А от 20 Гц до 1 МГц).

Рассмотрим в качестве примера работу цифрового автоматического прибора, выполненного на основе моста переменного тока. Его блок-схема приведена на рис. 5.6. Уравновешивание моста осуществляется автоматическим регулированием величины действительной и мнимой частей импеданса одного из его «плеч» (см. рис. 5.2). Напряжение разбаланса моста через усилитель сигнала разбаланса поступает на входы фазовых детекторов активной и реактивной составляющих импеданса. Опорные напряжения фазовых детекторов поступают с генератора переменного тока. Напряжение разбаланса с фазовых детекторов подается на реверсивные счетчики, управляющие состоянием органов уравновешивания мостовой схемы, и на микропроцессор, задающий

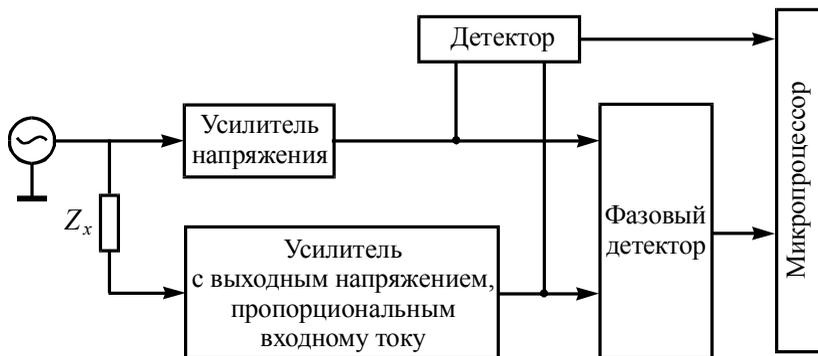


Рис. 5.7. Упрощенная блок-схема цифрового измерителя импеданса, определяющего действительную и мнимую части импеданса по сдвигу фаз и амплитуде колебаний

скорость счета соответствующих реверсивных счетчиков. Направление счета реверсивных счетчиков определяется знаком напряжения разбаланса фазовых детекторов, скорость счета — значением этого напряжения. Изменение состояния счетчика, вызванное приходом на мост каждого импульса тактового генератора, приводит к изменению значения регулирующего параметра на одну единицу младшего разряда. Микропроцессор со встроенным тактовым генератором управляет процессом уравнивания и после достижения состояния равновесия мостовой схемы обрабатывает результаты измерений.

Упрощенная блок-схема еще одного варианта цифрового измерителя импеданса (адмиттанса) приведена на рис. 5.7. Переменное напряжение подается от генератора сигналов на образец и усилитель напряжения. Специальный усилитель преобразует ток через образец в пропорциональное ему напряжение. Детектор измеряет напряжение и ток через образец. Разность фаз между напряжением и током измеряется фазовым детектором. Далее микропроцессором производятся вычисления добротности, тангенса угла диэлектрических потерь, сопротивлений и емкостей по параллельной либо по последовательной эквивалентных схемах замещения.

6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

6.1. Электропроводность композитов вблизи порога протекания

При изучении композиционных материалов в первом приближении полагают, что бесконечный токопроводящий кластер возникает только при концентрациях наполнителя, больших порога перколяции, и состоит из однотипных объектов — частиц электропроводящей фазы [21, 24]. Такому строению КМ отвечают простейшие модельные объекты теории протекания, например решетки из резисторов с определенным и постоянным сопротивлением или же связанные области пространства с постоянным значением удельной электропроводности.

Участие диэлектрической фазы в переносе зарядов на постоянном токе обычно предполагается лишь для композиционных материалов до порога перколяции. Это соответствует основному положению теории протекания, согласно которому после порога перколяции обязательно существует бесконечный кластер из частиц электропроводящей фазы, связанных друг с другом исключительно посредством себе подобных. Участки токопроводящего скелета БК шунтируют любые диэлектрические прослойки ($\sigma_2 \ll \sigma_1$).

Отметим, что при описании электропроводности композиционных материалов предпочтительнее говорить не о бесконечном кластере из частиц какой-либо фазы, а именно о токопроводящем кластере. Для значений $p > p_c$ (т. е. после порога перколяции) токопроводящий кластер имеет смысл называть перколяционным, подразумевая тем самым, во-первых, его ограниченные размеры и, во-вторых, возможность связывания объектов (кластеров) электропроводящей фазы слоями диэлектрика, имеющими локальные сопротивления, сопоставимые с сопротивлением частиц в кластерах.

В реальных композиционных материалах из-за принципиальных физических ограничений (например, смачиваемости и поверхностного натяжения) зачастую лишь одна из фаз образует непрерывный объем. Кроме того, для композиционных бинарных материалов на основе не-

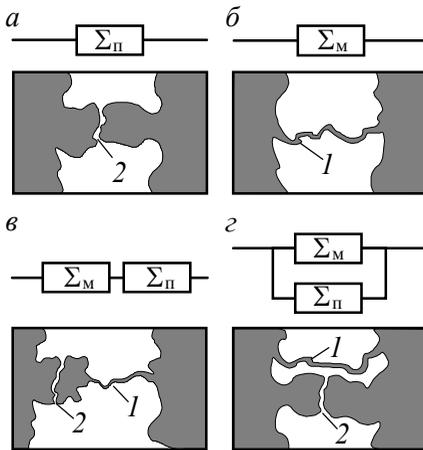


Рис. 6.1. Структура “корреляционных” объемов \mathcal{L}^d в иерархической модели слабого звена: $a, б$ — первая ступень иерархии; $в, г$ — вторая ступень; $a, в$ — до порога перколяции; $б, г$ — после порога. Мостик — 1; прослойка — 2. Σ_M — электропроводность мостика; Σ_Π — электропроводность прослойки. Электропроводящий компонент показан серым цветом

благородных металлов возможно присутствие еще одного диэлектрического компонента гетерогенной системы — окисных слоев на частицах металла.

Таким образом, по составу токопроводящего кластера можно условно выделить два вида композиционных материалов: КМ, в которых при $p > p_c$ на постоянном токе перенос зарядов осуществляется только по частицам электропроводящей фазы, и КМ, в которых после порога протекания в токопереносе участвуют также прослойки диэлектрической матрицы.

Стремление учесть как сопротивление диэлектрических прослоек, так и неравномерное распределение токов по скелету бесконечного проводящего кластера из-за различия локальных сопротивлений участков БК на-

шло свое отражение в создании “модели слабого звена” [29, 30]. Морозовским, Снарским и другими разработано несколько иерархических ступеней в модели слабого звена. Авторами модели рассматривается показанный на рис. 6.1 объем \mathcal{L}^d , где \mathcal{L} — длина корреляции, а d — размерность пространства. В объеме \mathcal{L}^d находится определенное (зависящее от степени иерархии) количество условно выделенных объектов: мостиков проводящей фазы и/или прослоек диэлектрической фазы. Считают, что основное падение напряжения приходится именно на них. Предполагается, что рассматриваемый объем \mathcal{L}^d является достаточным (представительным) для описания электропроводящих свойств гетерогенной системы в целом. Мостики и

прослойки, из которых складывается основное сопротивление КМ, имеют в подавляющем большинстве одинаковое сопротивление и разбросаны по системе хаотически.

До порога перколяции первая ступень иерархии модели слабого звена представляет собой прослойку, связывающую кластеры электропроводящей фазы.падением напряжения на кластерах пренебрегают. После порога перколяции ($p > p_c$) первая ступень — это мостик электропроводящей фазы, соединяющий два участка бесконечного кластера, падением напряжения на которых пренебрегают. Таким образом, в модели слабого звена уже на первом иерархическом уровне учитывается неоднородное строение БК. Он фактически набран из объектов двух типов: мостиков и остального объема электропроводящей фазы.

Вторая ступень иерархии учитывает конечность отношения электропроводностей “диэлектрической” и “металлической” фаз. Согласно модели это значит, что в случае $p < p_c$ последовательно с прослойкой “включен” мостик. При $p > p_c$ параллельно мостику включена прослойка. Этим самым учитывается не только ток в проводящей фазе, но и ток в диэлектрике. Следовательно, рассматривается участие в БК еще одного типа объектов — диэлектрической прослойки, что лучше отражает структуру реальных гетерогенных систем и токоперенос в них. Однако согласно модели главную роль в переносе заряда в гетерогенных системах после порога перколяции по-прежнему играют области, состоящие из наполнителя — мостики. Прослойки диэлектрика вносят лишь поправки к значению эффективной электропроводности композиционных материалов.

6.2. Импеданс композитов без учета особенностей межфазных слоев

Рассмотрим простейший случай композиционного материала, в котором после порога перколяции p_c диэлектрик не участвует в токопереносе. Фактически это означает, что при любых условиях электропроводность наполнителя много больше электропроводности матрицы, и в композите не образуются межфазные слои со свойствами, отличными от свойств объемов фаз. При росте концентрации p наполни-

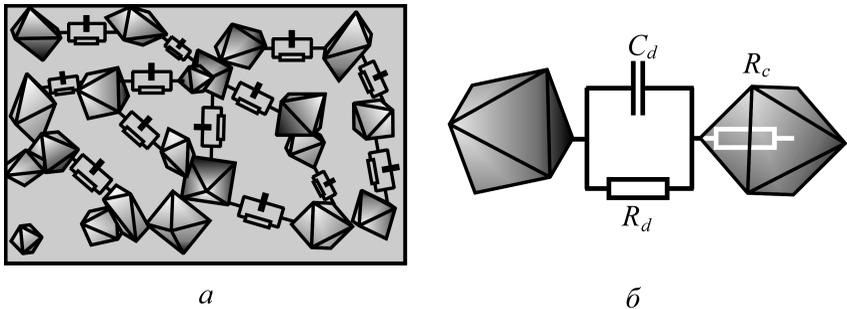


Рис. 6.2. Упрощенное схематическое изображение структуры композиционного материала до порога протекания (а) и его эквивалентная схема замещения (б)

теля эффективная электропроводность КМ в окрестности порога перколяции возрастает согласно (1.3) – (1.5) степенным образом. Если дисперсная фаза распределена по объему композита случайно, то до порога перколяции (т. е. при $p < p_c$) в переносе заряда через образец обязательно участвуют прослойки диэлектрической матрицы. Их локальное сопротивление намного больше сопротивления частиц дисперсной фазы. Поэтому в окрестности порога перколяции на постоянном токе диэлектрические прослойки оказывают наиболее существенное влияние на электрические характеристики композита.

При изучении электропроводности композитов на переменном токе, кроме сопротивления прослоек матрицы, необходимо учитывать так-

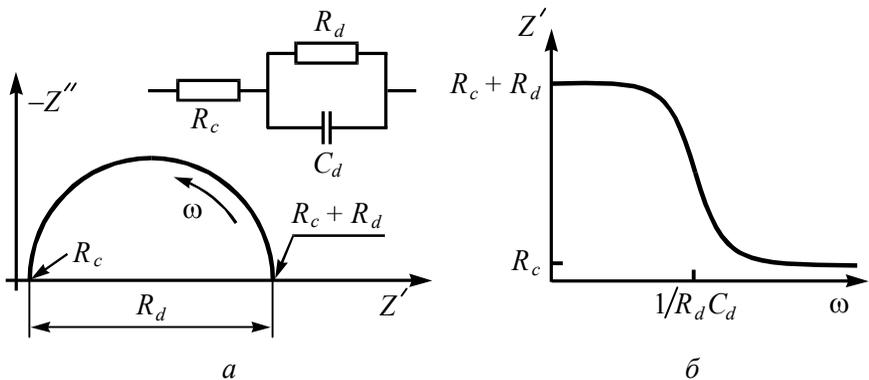


Рис. 6.3. а — годограф импеданса композита до порога протекания; б — зависимость действительной части импеданса от частоты

же емкости “конденсаторов”, образованных частицами (или же участками кластера) электропроводящей фазы и прослойками диэлектрической матрицы между ними.

Упрощенное схематическое изображение композита до порога перколяции приведено на рис. 6.2а. Резистивно-емкостная связь между кластерами и частицами электропроводящей фазы символически представлена на рис. 6.2а параллельными RC -цепями. Так как в композитах при $p < p_c$ бесконечный кластер не сформирован, то эквивалентная схема КМ (рис. 6.2б) должна содержать два последовательно соединенных резистора. Первый соответствует сопротивлению R_c частиц и кластеров электропроводящей фазы. Второй резистор учитывает сопротивление R_d прослоек диэлектрической матрицы. Резистор R_d зашунтирован конденсатором C_d , емкость которого соответствует емкости прослоек матрицы между частицами (или между кластерами) электропроводящей фазы.

Поэтому если представить результаты измерений электропроводности композита на переменном токе в виде действительной и мнимой составляющих импеданса и построить его годограф (рис. 6.3а), то в соответствии с уравнением (4.32) годограф будет иметь вид полуокружности, пересекающей ось Z' в двух точках. На высоких частотах $\omega \gg 1/R_d C_d$ (левая точка) имеем $Z' \approx R_c$. Таким образом, для того чтобы определить сопротивление частиц и кластеров дисперсной фазы в композиционном материале при концентрациях $p < p_c$, необходимо выполнять измерения на максимально высоких частотах. На низких частотах $\omega \ll 1/R_d C_d$ (правое пересечение годографа с осью Z') измеряемые значения импеданса приблизительно соответствуют суммарному сопротивлению прослоек диэлектрической матрицы и кластеров электропроводящей фазы: $Z' \approx R_c + R_d$. Следовательно, при выполнении условия $R_d \gg R_c$, т. е. когда сопротивление прослоек матрицы намного больше сопротивления дисперсной фазы, низкочастотные измерения импеданса позволяют напрямую судить о сопротивлении R_d . Необходимо обратить особое внимание на то, что установить, является ли частота измерения высокой или низкой, можно только в ходе анализа годографов импеданса, т. к. условие $\omega = 1/R_d C_d$, определяющее частоту, при которой Z'' достигает своего максимального значе-

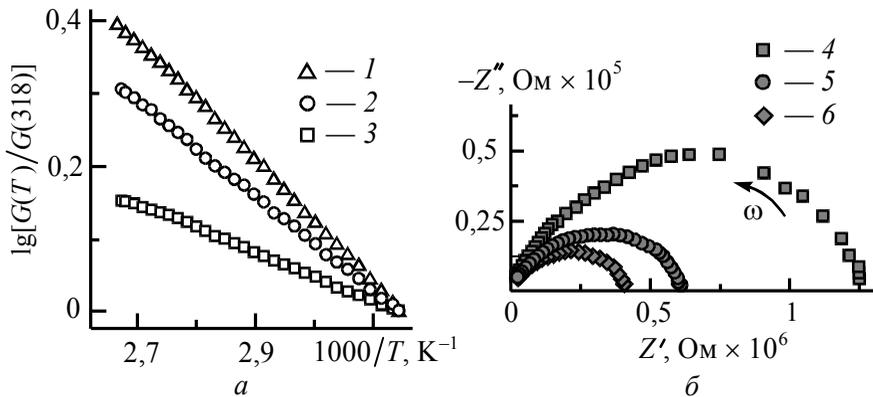


Рис. 6.4. а — зависимости действительной части электропроводности образца композита Si/SiO₂ до порога протекания от температуры T . Частота переменного тока: 1 — 100 Гц; 2 — 10 кГц; 3 — 1 МГц; б — годографы импеданса при температурах: 4 — 25 °С; 5 — 75 °С; 6 — 100 °С

ния, зависит от величины сопротивлений и емкостей прослоек диэлектрика в исследуемом образце, которые до опыта неизвестны. На рис. 6.3б представлены зависимости действительной части импеданса от частоты. В соответствии с приведенными выше рассуждениями на графике зависимости $Z'(\omega)$ можно выделить низкочастотное и высокочастотное плато, а также дисперсионный участок между ними.

Участие прослоек диэлектрической матрицы в токопереносе в композитах до порога протекания проявляется также в том, что измеренные на различных частотах зависимости действительной части комплексной проводимости $\text{Re } \underline{Y} = G = Y'$ от температуры T отличаются друг от друга. На рис. 6.4а показаны зависимости $G(T)$ образца композита кремний/диоксид кремния с массовой концентрацией частиц кремния $C_m(\text{Si}) \approx 17$ мас.% на частотах переменного тока 100 Гц (1), 10 кГц (2) и 1 МГц (3) [31, 32]. Значения G нормированы на величину действительной части комплексной проводимости при температуре $T = 318$ К. Как видно на рис. 6.4а, при увеличении температуры действительная часть проводимости G на низких и промежуточных частотах возрастает более резко. Данная особенность отчетливо видна на годографах импеданса. В качестве примера на рис. 6.4б представлены годографы, по-

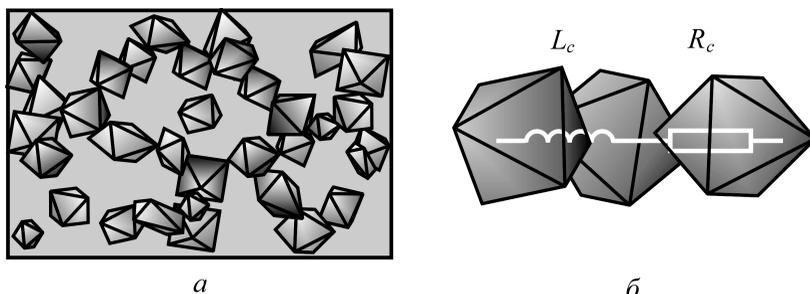


Рис. 6.5. Упрощенное схематическое изображение структуры композиционного материала после порога протекания (а) и его эквивалентная схема замещения (б)

строенные по результатам измерений $Z(\omega)$ при трех температурах — 25 °С (зависимость 4), 75 °С (5) и 100 °С (6). Наиболее сильные изменения Z' наблюдаются на низкочастотных участках годографов, соответствующих сопротивлению прослоек диоксида кремния между частицами кремния. На высокочастотных участках годографов, где “проявляется” сопротивление кластеров из частиц Si, значения Z' для разных температур слабо отличаются друг от друга. Следует отметить, что с ростом частоты переменного тока наблюдается уменьшение энергии активации эффективной электропроводности образцов композитов (от 0.15 эВ для $f = 100$ Гц до 0.06 эВ для $f = 1$ МГц) [31]. Это объясняется увеличением на высоких частотах вклада в суммарную электропроводность композита от кластеров из кремниевых частиц и согласуется с тем фактом, что по своему характеру температурная зависимость электропроводности образцов Si/SiO₂ после перехода диэлектрик – металл ($C_m(\text{Si}) > 19$ мас.%) соответствует температурным зависимостям электропроводности монокристаллического кремния.

Строение композита после порога протекания схематически показано на рис. 6.5а. Рисунок отражает тот факт, что при превышении концентрацией электропроводящей фазы порогового значения p_c в композите обязательно присутствует токопроводящий перколяционный кластер. Кластер состоит исключительно (в отличие от $p < p_c$) из частиц электропроводящей фазы и пронизывает образец от контакта до контакта. Сопротивление диэлектрических прослоек, отделяющих от-

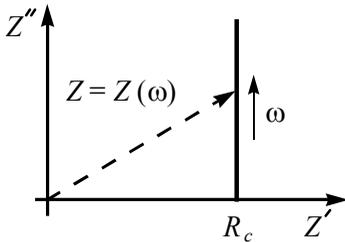


Рис. 6.6. Годограф импеданса композита после порога протекания

дельные “ветви” кластеров электропроводящей фазы, как и в случае композитов до порога протекания ($p < p_c$), намного превышает сопротивление самих кластеров. Однако для любой прослойки диэлектрической матрицы в композите после порога протекания ($p > p_c$) можно найти шунтирующий ее путь по частицам электропроводящей фазы.

Поэтому преимущественный токоперенос осуществляется по перколяционному кластеру. Таким образом, после порога протекания эквивалентную схему композита можно представить в виде последовательно соединенных резистора, обозначающего сопротивление R_c перколяционного кластера электропроводящей фазы, и индуктивности L_c (рис. 6.5б).

Годограф импеданса композитов будет иметь вид параллельного оси Z'' луча, выходящего из точки R_c на оси Z' (рис. 6.6). Следует обратить внимание на то, что в данном случае в реактивном сопротивлении доминирует индуктивная составляющая, поэтому на годографе импеданса $Z'' = \omega L$ (сравни с рис. 4.5, где $Z'' = -1/\omega C$). Экспериментальные значения индуктивности образца композита в этом случае меньше истинной индуктивности скелета бесконечного кластера, т. к. в процессе измерения регистрируется также вклад емкостной составляющей реактивного сопротивления от участков БК, разделенных прослойкой матрицы (см. также выражение (2.17)).

6.3. Влияние прослоек матрицы в токопроводящем кластере на импеданс композитов

Полимерные композиты представляют собой пример двухкомпонентных сильно неоднородных гетерогенных систем (электропроводность наполнителя много больше электропроводности полимерной диэлектрической матрицы). Существенной особенностью полимерных КМ является наличие при равных концентрациях наполнителя зависимости электропроводности композита от технологии изго-

товления (подробнее см. пункт 2.3). Влияние технологии приготовления на электропроводность КМ обусловлено прежде всего процессами межфазного взаимодействия между частицами наполнителя и полимерной матрицей на стадии смешивания компонент (либо на стадии химического получения электропроводящей фазы). В результате такого взаимодействия, во-первых, происходит перераспределение частиц наполнителя по объему матрицы, и геометрия перколяционного кластера уже не может в полной мере считаться случайной; во-вторых, образуются межфазные слои, свойства которых отличаются как от свойств наполнителя, так и от свойств матрицы.

Регистрируемые по перегибу зависимости $\sigma(p)$ (или по максимуму ее производной $d\sigma(p)/dp$) пороги протекания полимерных композитов, приготовленных по разным технологиям, лежат в широких интервалах концентраций от $p_c \approx 0.05$ до $p_c \approx 0.5$. На рис. 6.7а представлены экспериментальные зависимости эффективной электропроводности композитов для двух типичных технологий приготовления [33]. Видно, что при сопоставимых концентрациях наполнителя электропроводность композитов может отличаться на несколько порядков. Рис. 6.7б иллюстрирует эффективный и наглядный способ опреде-

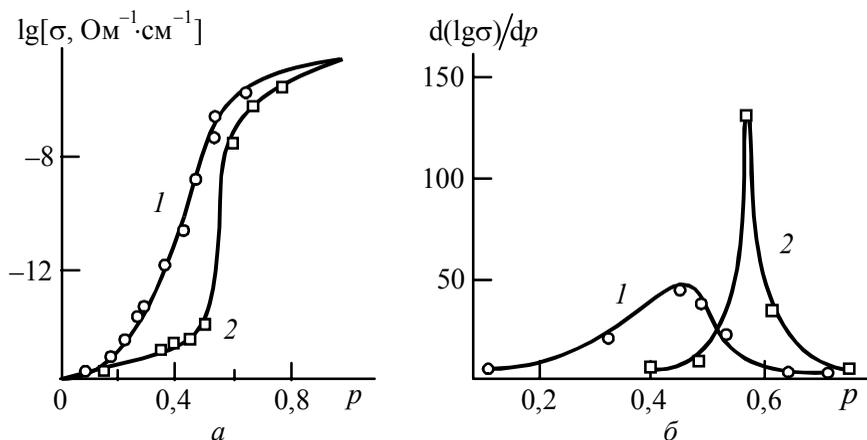


Рис. 6.7. Зависимость эффективной электропроводности (а) и ее производной (б) от концентрации наполнителя для композитов полипропилен/алюминий, полученных методом полимеризационного наполнения (1) и вальцевания механической смеси компонентов (2) [33]

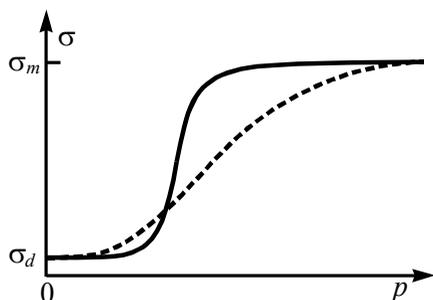


Рис. 6.8. Зависимость эффективной электропроводности от концентрации частиц дисперсной фазы, характеризующая переход диэлектрик – металл. Сплошная линия — идеализированная зависимость; пунктир — “размытый” переход

нительных методов исследования, например оптической и туннельной микроскопии. Однако существует достаточно большое количество работ, результаты которых указывают на определяющее участие именно диэлектрических прослоек и межфазных слоев в формировании электрических свойств композитов. Прежде всего это проявляется в смещении при прочих равных условиях экспериментальных значений порога перколяции в сторону больших (по сравнению с предсказываемых теорией) концентраций проводящего компонента (см. [25, 34–36] и цитируемую там литературу). Кроме того, присутствие тонких изолирующих прослоек вокруг частиц дисперсной фазы приводит к значительному отличию хода концентрационных зависимостей электропроводности реальных полимерных КМ от предсказываемых моделями теории протекания. В композиционных материалах наблюдается так называемый “размытый” переход диэлектрик – металл [36]. На графиках зависимости $\sigma(p)$ это проявляется в том, что рост эффективной электропроводности наблюдается в широком интервале p (обычно от $p \approx 0.1$ до $p \approx 0.6$). На рис. 6.8 схематически показаны зависимости $\sigma(p)$ для типичных случаев перехода диэлектрик – металл в идеализированном композите и в композите, для которого существенную роль играют межфазные слои.

ления экспериментальных значений порога протекания по максимуму производной $d\sigma(p)/dp$. Следует иметь в виду, что корректно построить производную от зависимости $\sigma(p)$ можно только в случае большого числа экспериментальных точек, что для композиционных материалов представляет немалую трудность.

Таким образом, электропроводность полимерных композитов зависит от множества факторов. Разделить вклад этих факторов в общий ход зависимости $\sigma(p)$ можно только с привлечением допол-

Типичным представителем электропроводящих композитов является композит сажа/полиэтилен. Частицы сажи обладают высокой адсорбционной способностью. Известно, что они могут вступать в химические реакции с веществом матрицы [37]. В результате каждая частица окружена диэлектрической прослойкой полиэтилена. При этом из-за наличия остаточного неполимерного адсорбата (например, кислорода) и функциональных групп, возникших при химических реакциях с сажей, электрические свойства прослоек могут существенно отличаться от свойств остального объема матрицы [37, 38]. Поэтому даже при $p > p_c$ перколяционный кластер в композите сажа/полиэтилен неоднороден [39].

Диэлектрические прослойки полиэтилена являются теми участками ПК, которые, во-первых, определяют общее сопротивление перколяционного кластера; во-вторых, обеспечивают нелинейную вольт-амперную характеристику полимерного композита при $p > p_c$. На рис. 6.9 схематически показана модель структуры перколяционного кластера в композиционном материале при $p > p_c$. Диэлектрическая прослойка полиэтилена, связывающая две частицы сажи друг с другом, может быть представлена в виде параллельно соединенных резистора (с сопротивлением R_d) и конденсатора (с емкостью C_d). Отметим, что в перколяционный кластер обязательно будут входить частицы сажи, не-

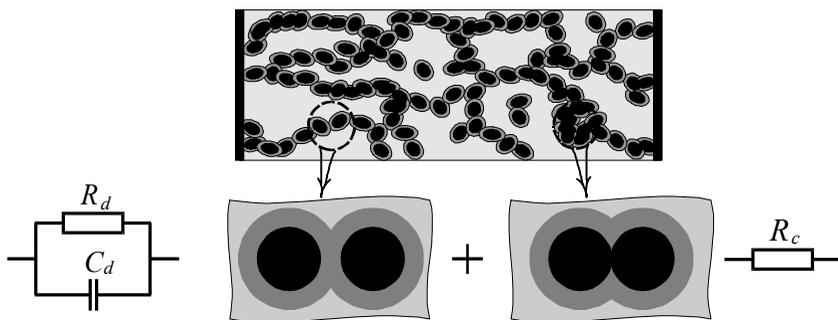


Рис. 6.9. Схематическое изображение перколяционного кластера в композите сажа/полиэтилен при $C_m > C_{mp}$. Выделены участки перколяционного кластера образцов композита, включающие две частицы сажи: слева — связанные друг с другом “модифицированной” прослойкой полиэтилена; справа — непосредственно соприкасающиеся друг с другом

посредственно связанные друг с другом. Они составляют сажевые агломераты, избежать образования которых практически невозможно при существующих технологиях изготовления. Следовательно, в токопере­носе будут участвовать сажевые агломераты и прослойки матрицы [39, 40], окружающие их. Прослойки, входящие в перколяционный кла­стер, имеют минимальное (по отношению к другим участкам матри­цы) локальное сопротивление, величина которого сопоставима с со­противлением сажевых агломератов. Это условие может выполняться для прослоек, обладающих минимальной толщиной, наибольшим ко­личеством дефектных и примесных центров, обеспечивающих прыж­ковую электропроводность.

Исходя из такой модели перколяционного кластера, для описания электропроводности на переменном токе композитов после порога про­текания можно использовать эквивалентную схему замещения, анало­гичную показанной на рис. 6.2. Сопротивлению R_c в данном случае будет соответствовать сопротивление частиц сажи и их агломератов, а R_d и C_d представляют собой сопротивление и емкость прослоек поли­мерной матрицы, вернее, тех ее слоев, которые “адсорбированы и мо­дифицированы” частицами сажи. В результате годограф образцов ком­позита сажа/полиэтилен после порога протекания имеет вид, анало­гичный годографу, представленному на рис. 6.3. Отличие заключается в меньших значениях R_d и в больших значениях частот, при которых выполняется условие $\omega \approx 1/R_d C_d$.

На высоких частотах пути протекания тока будут включать в себя RC -цепочки, построенные из частиц наполнителя, окруженных про­слойками полимера. Если такого рода “звенья” перколяционного кла­стера обладают высокими значениями эффективной емкости, то они замыкают промежутки между “мертвыми концами”, шунтируют длин­ные петли. Это приводит к “спрямлению” проводящих путей и суще­ственному изменению топологии бесконечного кластера [33]. По мере увеличения концентрации наполнителя дисперсионный участок на за­висимости действительной части электропроводности G от частоты $\omega = 2\pi f$ переменного тока сдвигается в сторону более высоких частот. Становится также менее заметной разница между высокочастотным и низкочастотным плато. Набор зависимостей $G(\omega)$ для композитов после порога протекания при разных концентрациях наполнителя p

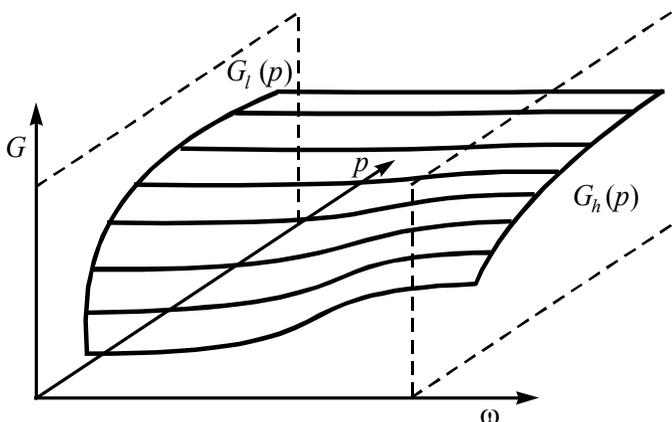


Рис. 6.10. Семейство частотных зависимостей действительной части электропроводности G композитов после порога протекания с различной концентрацией p наполнителя

показан на рис. 6.10. На этом же рисунке выделены две зависимости электропроводности G от концентрации p электропроводящей фазы: для области низких частот — $G_l(p)$, для области высоких частот — $G_h(p)$. В самых общих чертах экспериментальная зависимость $G_h(p)$ для высоких частот отличается от аналогичной зависимости $G_l(p)$ для низких частот меньшим интервалом изменения ΔG и “более плавным ходом”, т. е. при прочих равных условиях в окрестности порога перколяции $dG_h(p)/dp < dG_l(p)/dp$.

Физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз, приводят к тому, что локальная электропроводность прослоек полимера растет с увеличением концентрации наполнителя. Это вызывает частичное снижение размытости перехода диэлектрик – металл со стороны концентраций, больших пороговой, уменьшает радиус годографов, увеличивает показатель степенной зависимости действительной части электропроводности от частоты. Наиболее вероятной причиной роста локальной электропроводности прослоек диэлектрика является уменьшение эффективной длины участков прыжкового переноса заряда в полимерных прослойках перколяционного кластера.

7. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

7.1. Диагностика биологических тканей

Биологические ткани, а также кровь, лимфу, желчь можно рассматривать как гетерогенную систему, состоящую из клеток, пространство между которыми заполнено раствором электролита. Такого рода гетерогенные системы близки по своим свойствам к эмульсиям (или суспензиям), которые на переменном токе обладают как активной, так и реактивной проводимостью.

Реактивная составляющая электропроводности тканей обусловлена наличием емкостей, создаваемых клеточными оболочками. Строение клеточной оболочки показано на рис. 7.1а. Согласно мозаичной модели клеточные оболочки представляют собой двухслойные мембраны из молекул липидов (1). В мембраны встроены молекулы белков (2). Интеграция белков в мембрану приводит к образованию ионных каналов (3), по которым в определенных условиях может осуществляться селективный транспорт ионов. Однако электропроводность

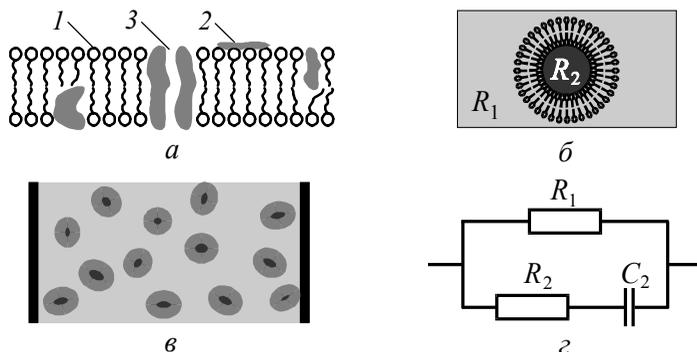


Рис. 7.1. а — строение клеточной оболочки; б — клетка в растворе электролита (в межклеточной среде); в — суспензия клеток; г — эквивалентная схема замещения суспензии клеток; 1 — молекулы липидов, 2 — молекула белка, 3 — ионный канал

на постоянном токе клеточных мембран зачастую много меньше электропроводности межклеточной жидкости (порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и электропроводности цитоплазмы клеток ($10^{-3} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Таким образом, клеточная оболочка (рис. 7.1б) отделяет друг от друга две области с высокими значениями локальной электропроводности, т. е. играет роль диэлектрика в конденсаторе.

Для описания импеданса биологических тканей и суспензий клеток (рис. 7.1в) можно использовать эквивалентную схему замещения, приведенную на рис. 7.1г, в которой R_1 соответствует сопротивлению межклеточной жидкости, R_2 — сопротивлению клеточной цитоплазмы, C_2 — емкости конденсатора с обкладками из клеточной оболочки.

Измерение электропроводности тканей может применяться для диагностики заболеваний (рис. 7.2). Электропроводность клеток и тканей определяется концентрацией свободных ионов. Патологические процессы, протекающие в организме, могут сопровождаться нарушениями в клеточных мембранах, в результате чего изменяется их проницаемость для ионов. Увеличение электрической проводимости цитоплазмы (либо межклеточной жидкости) указывает на повышение в ней содержания ионов, и наоборот. Сравнив электропроводности цитоплазмы и изоионного ей водного раствора, можно определить концентрацию ионов в цитоплазме, а соответственно и наличие аномалий в проницаемости клеточных мембран. Изменение электропроводностей цитоплазмы и межклеточной жидкости сопровождается изменением частотных зависимостей адмиттанса. Полное разрушение клеточных мембран может приводить к исчезновению ранее существовавшей зависимости $Y'(\omega)$ (рис. 7.2).

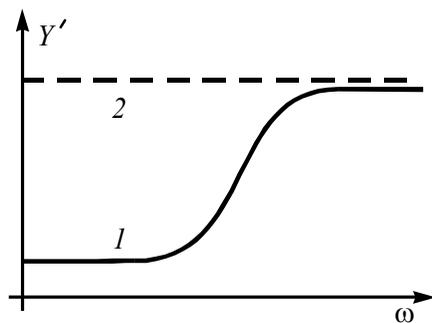


Рис. 7.2. Зависимость действительной части адмиттанса Y' суспензии клеток от частоты $\omega = 2\pi f$: 1 — исходная суспензия; 2 — после разрушения клеточных мембран

7.2. Диагностика химических источников тока

Химические источники тока (аккумуляторы и батарейки) широко распространены в быту и промышленности. Для гарантии их успешной эксплуатации необходим контроль состояния (емкости, степени разряженности) как перед продажей, так и во время эксплуатации. Наиболее простым и распространенным методом контроля состояния химических источников тока является контроль напряжения. Однако он может успешно использоваться лишь в тех случаях, когда зависимость напряжения от электрического заряда источника близка к линейной; кроме того, такой способ не позволяет получить информацию о состоянии приэлектродных слоев, которые в целом определяют работоспособность и надежность источников тока.

Метод импедансной спектроскопии на протяжении нескольких десятков лет используется в электрохимии именно для исследования приэлектродных процессов. Тогда между состоянием электродов химических источников тока и степенью их разряженности может быть установлена прямая связь. В таком случае импедансная спектроскопия может использоваться для непосредственной диагностики промышленно выпускаемых источников тока.

Импеданс любой электрохимической ячейки состоит из сопротивления объема электролита, геометрической емкости ячейки и электродных импедансов. Электродный импеданс определяется окислительно-восстановительными процессами, протекающими непосредственно на электроде, зарядением двойного приэлектродного слоя (Гуи – Чапмена), диффузией к электроду и от электрода окисленных и восстановленных реагентов, а также специфическими адсорбционными процессами на поверхности электродов, если потоки окисленного и восстановленного реагентов от электрода (к электроду) не равны друг другу.

В том случае, когда на электродах протекает электрохимическая реакция, через границу электрод — электролит ток может протекать двумя способами: за счет фарадеевского процесса восстановления (окисления) и за счет зарядения двойного слоя. Таким образом, на эквивалентной схеме замещения (рис. 7.3а) электрохимической ячейки с двумя одинаковыми электродами наряду с активным сопротивлением электролита R_e будет присутствовать параллельная RC -цепь из ре-

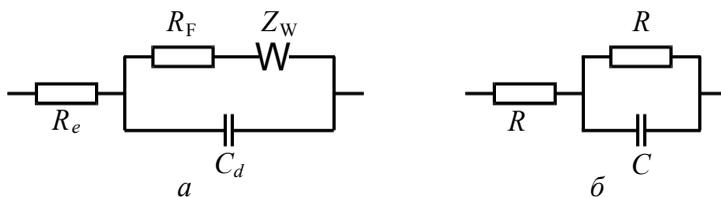


Рис. 7.3. Упрощенные эквивалентные схемы электрохимической ячейки (а) и тионилхлоридно-литиевого элемента питания (б).

зистора R_F , соответствующего активному сопротивлению окислительно-восстановительной реакции, и конденсатора C_d , который эквивалентен емкости двойного электрического слоя. Если кинетика переноса заряда контролируется кроме самой окислительно-восстановительной реакции еще процессом диффузии ионов к границе раздела электрод — электролит, то последовательно с сопротивлением R_F эквивалентная схема содержит еще так называемый импеданс Варбурга Z_W . Действительная и мнимая части импеданса Варбурга зависят от частоты.

Для некоторых химических источников тока, например для тионилхлоридно-литиевых элементов [41], импедансом Варбурга, как и геометрической емкостью элемента, можно пренебречь. Кроме того, в работе [41] показано, что импеданс пористого катода не вносит существенного вклада в общий импеданс элемента. Тогда эквивалентная схема (рис. 7.3б) содержит только активное сопротивление электролита, сопротивление R и емкость C литиевого анода. На рис. 7.4а представлены годографы импеданса тионилхлоридно-литиевого элемента при разной степени разряженности. Зависимость активной составляющей импеданса литиевого анода показана на рис. 7.4б. Видно, что при малых (до 10 %) степенях разряженности измерения импеданса вполне применимы для диагностики тионилхлоридно-литиевых элементов.

Измерение электрохимического импеданса имеет ряд особенностей по сравнению с измерением импеданса твердофазных систем. Во-первых, в измерениях электрохимического импеданса практически приходится иметь дело с импедансами двух последовательно соединенных электрохимических систем и находящегося между ними раствора. Для облегчения исследования процессов, протекающих на одном

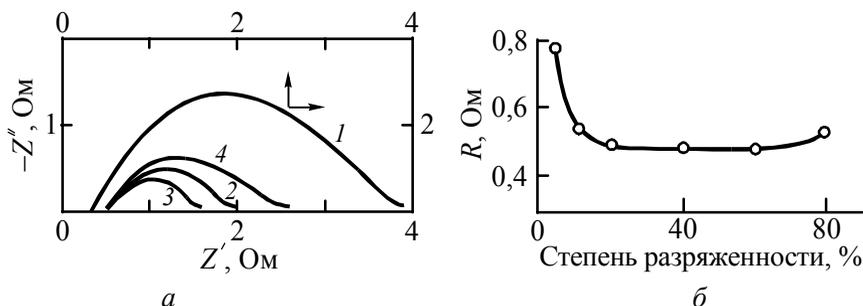


Рис. 7.4. *a* — годографы импеданса тионилхлоридно-литиевого элемента при разной степени разряженности: 1 — 0 %; 2 — 10 %; 3 — 30 %; 4 — 90 %; *б* — зависимость активной составляющей R импеданса от степени разрядки элемента

из электродов, в качестве второго электрода обычно используют платинированный платиновый электрод, электрохимический импеданс которого пренебрежимо мал вследствие большой поверхности электрода. Вторая особенность связана с нелинейностью вольт-амперных характеристик электрохимических систем и сильной зависимостью компонентов импеданса от величины потенциала электрода. По этим причинам в исследованиях электрохимических систем для зондирования на переменном токе используют очень малые амплитуды (≈ 10 мВ), соответственно высокие требования предъявляются к оборудованию для измерения электрохимического импеданса [26]. Обратной стороной указанных ограничений является возможность извлечения большого количества полезной информации из зависимостей электрохимического импеданса от величины потенциала. На этом основано, в частности, применение метода потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии [27, 28], исследующего зависимость импеданса от потенциала в ходе сканирования потенциала. Поскольку разные компоненты эквивалентной схемы, представляющие разные процессы в электрохимической системе, по-разному ведут себя с изменением потенциала, то, имея набор спектров, зарегистрированных при различных значениях потенциала, легче разделить отклики на составляющие, чем в случае отдельно взятого спектра. После разделения отклика на составляющие, связанные с разными элементами эквивалентной схемы, далее отдельно исследуют влияние изменения

потенциала на разные совместно протекающие процессы. Примерно так же раздельно исследуют динамику разных компонентов отклика, измеряя зависимость спектров от времени или какого-либо другого параметра в ходе реакции. Этот же принцип можно использовать и в исследованиях спектров импеданса композитов, варьируя параметры, влияющие на соотношение компонентов в полном отклике, и анализируя затем компоненты отклика как функции варьируемого параметра. В исследовании изменений спектра импеданса нет необходимости проводить большое количество измерений во всей области спектра. Можно отслеживать изменение лишь той части спектра, которая соответствует исследуемому явлению.

Полезность метода импедансной спектроскопии обусловлена прежде всего тем, что он позволяет выделить отклик отдельно взятого процесса (в электрохимических системах – перенос заряда через границу раздела фаз, диффузия реагентов, адсорбция, десорбция и др.) или объекта (в электрохимических системах – двойной электрический слой, слой объемного заряда и др.) из их совместного отклика на переменном токе. Импедансная спектроскопия обеспечивает эту уникальную возможность благодаря разной частотной зависимости откликов разных объектов и процессов. Поскольку для каждого из этих элементарных объектов, представленных в эквивалентной схеме, можно построить теоретическую модель (модель диффузии, адсорбции, переноса заряда и т. д.), то составляющие полного отклика становятся доступными для количественного анализа, в конечном счете это приводит к возможности подробного описания компонентов сложной системы, используя относительно несложные измерения интегрального отклика на переменном токе.

7.3. Импедансная спектроскопия диэлектриков

Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух свободных зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме. Ослабление взаимодействия свободных зарядов происходит из-за экранирования их связанными зарядами, образующимися при поляризации диэлектрика. Поляризация диэлектрика в электрическом поле обусловлена: смещением электронных орбиталей атома относительно ядра; смещением (или разделением) катионов и анионов ре-

шетки ионных кристаллов; ориентацией вдоль линий напряженности электрического поля молекул (или их фрагментов) с электрическим дипольным моментом; миграцией носителей заряда (ионов и электронов) в областях их локализации [42–44]. Любой из перечисленных механизмов поляризации характеризуется своим временем релаксации τ_i . Как правило, в диэлектриках одновременно присутствуют несколько механизмов поляризации, каждый из которых вносит свой вклад в диэлектрическую проницаемость. С ростом частоты электрического поля диэлектрическая проницаемость уменьшается. При частотах $\omega \gg 1/\tau_i$ связанные заряды “не успевают” экранировать внешнее электрическое поле, и вклад i -го механизма поляризации в формирование суммарной диэлектрической проницаемости пренебрежимо мал.

Следует отметить, что электронная поляризация характерна для всех диэлектриков и наблюдается в широком диапазоне частот вплоть до оптического излучения [44, 45].

В диэлектрических материалах при малых напряженностях электрического поля, когда нет “разогрева” носителей заряда и не образуются неравновесные носители заряда, переход энергии переменного тока в тепловую связан с двумя процессами: сквозной электропроводностью и поляризацией. В случае сквозной электропроводности диэлектрику передается энергия через свободные носители заряда (электроны и/или ионы) при их рассеянии. При изменении поляризации диэлектрика в переменном электрическом поле электрическая энергия переходит в тепловую посредством связанных зарядов.

Основываясь на вышесказанном, построим простейшую эквивалентную схему замещения диэлектрика и рассмотрим годограф комплексной диэлектрической проницаемости. Предположим, что в ди-

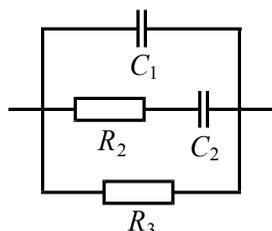


Рис. 7.5. Эквивалентная схема замещения диэлектрика

электрике возможны только два механизма поляризации с временами релаксации $\tau_1 \ll \tau_2$. Соответственно с ростом частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается от статической ϵ_s до высокочастотной ϵ_∞ . В этом случае образец диэлектрика может быть представлен эквивалентной схемой замещения, показанной на рис.

7.5. Конденсатор C_1 введен в ЭС для того, чтобы учесть поляризацию с временем релаксации τ_1 . Для упрощения ЭС будем считать, что это электронная поляризация, характеризующаяся пренебрежимо малыми потерями энергии электромагнитного поля. Емкость конденсатора C_1 пропорциональна высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ :

$$C_1 = C_0 \epsilon_\infty, \quad (7.1)$$

где C_0 — емкость вакуумного конденсатора, имеющего такие же геометрические размеры и форму, как и исследуемый образец. Последовательно соединенные конденсатор C_2 и резистор R_2 соответствуют механизму поляризации с временем релаксации τ_2 . При этом резистор R_2 учитывает диэлектрические потери, связанные с поляризацией, а конденсатор C_2 — дополнительную емкость, которой обладает образец диэлектрика на частотах $\omega \ll 1/\tau_2$ вследствие вклада в диэлектрическую проницаемость от поляризации по второму механизму. Емкость конденсатора C_2 пропорциональна разности между статической диэлектрической проницаемостью ϵ_s и высокочастотной (при $\omega \gg 1/\tau_2$) диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ :

$$C_2 = C_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty). \quad (7.2)$$

“Сквозная” проводимость диэлектрика учитывается резистором R_3 .

Предположим, что $R_3 \rightarrow \infty$, т. е. потерями энергии переменного тока за счет проводимости можно пренебречь и воспользоваться ЭС, приведенной на рис. 4.9. Конденсаторы C_1 и C_2 имеют одни и те же геометрические параметры, соответствующие образцу диэлектрика. Основываясь на (4.33) и приведенных выше допущениях, разделим левую и правую часть формул (4.36) и (4.37) на C_0 и получим:

$$\epsilon' = \epsilon_s + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_2)^2}; \quad (7.3)$$

$$\epsilon'' = \omega\tau_2 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_2)^2}, \quad (7.4)$$

где τ_2 — время релаксации поляризации, проходящей по второму механизму (или для эквивалентной схемы замещения $\tau_2 = C_2 R_2$ — постоянная времени $C_2 R_2$ -цепи).

Формулы (7.3) и (7.4) представляют собой формулы Дебая для диэлектрика без сквозной проводимости. Если сквозной проводимостью пренебречь нельзя, то формула (7.4) дополняется в соответствии с эквивалентной схемой рис. 7.5 еще одним слагаемым, пропорциональным удельной электропроводности диэлектрика σ :

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\epsilon_s \omega} + \omega \tau \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (7.5)$$

Разделив (4.43) на C_0 и воспользовавшись соотношениями (7.1) и (7.2), можно получить уравнение годографа комплексной диэлектрической проницаемости $\underline{\epsilon}$ диэлектрика без сквозной проводимости:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2. \quad (7.6)$$

Годограф $\underline{\epsilon}$ (иначе говоря, диаграмма Коула-Коула) приведен на рис. 7.6. Видно, что для непосредственного определения статической ϵ_s и высокочастотной ϵ_∞ диэлектрических проницаемостей измерения необходимо проводить на частотах $\omega \ll 1/\tau_2$ и $\omega \gg 1/\tau_2$ соответственно. Графики зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости приведены на рис. 7.7. Как следует из рисунка, максимум зависимости $\epsilon''(\omega)$ и точка перегиба зависимости $\epsilon'(\omega)$ достигаются при частоте $\omega = 1/\tau$. Если поляризация диэлектрика происходит более чем по двум механизмам, то годограф комплексной ди-

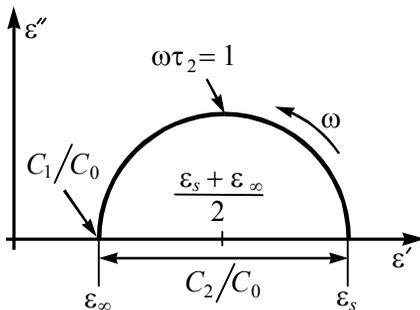


Рис. 7.6. Годограф комплексной диэлектрической проницаемости (диаграмма Коула-Коула)

электрической проницаемости представляет собой в общем случае произвольную комбинацию полуокружностей и/или их огибающих. Каждой из полуокружностей соответствует свой механизм поляризации с временем релаксации τ_i . Если, несмотря на сложность ГС, доминирует один механизм релаксации, то наблюдается одна полуокружность [46].

Строение ГС обуславливает особенности их диэлектрической проницаемости. Основными отличительными признаками ГС является большая площадь поверхности раздела фаз и малые (вплоть до десятков нанометров) размеры частиц дисперсной фазы. Большая площадь границ раздела фаз может приводить к тому, что в зависимости диэлектрической проницаемости гетерогенной системы от частоты переменного тока межфазная поляризация будет доминировать и ГС будет характеризоваться временем релаксации τ , обусловленным исключительно межфазной поляризацией. Малые размеры включений дисперсной фазы или их кластеров, отличие в значениях локальной диэлектрической проницаемости и электропроводности фаз приводят к тому, что носители заряда ограничены в своем перемещении. Иначе говоря, они “свободны” в пределах включения своей фазы и связаны в пределах всей системы. При наложении на образец ГС внешнего электрического поля свободные электроны или ионы начинают перемещаться по объему каждой из фаз, составляющих систему. Каждое включение приобретает индуцированный дипольный момент и ведет себя подобно гигантской молекуле. Таким образом, гетерогенная система, состоящая из частиц проводника в изолирующей матрице, по характеру релаксационного поведения во внешнем переменном электрическом поле аналогична диэлектрику со временем релаксации диполей τ , с учетом того, что τ есть время релаксации Максвелла.

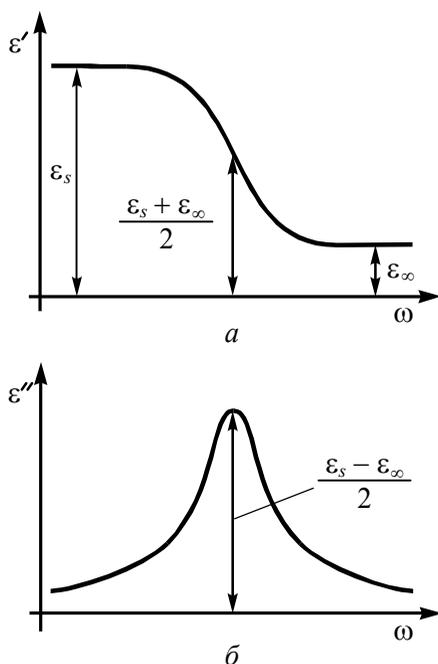


Рис. 7.7. Зависимость от частоты ω действительной ϵ' и мнимой ϵ'' части диэлектрической проницаемости

8. ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Материаловедение и проблемы энергетики / под ред. Дж. Либовиц, М. Уитгингэма.— М.: Мир, 1982. —567 с.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски.— М.: Химия, 1981. —736 с.
3. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н. М. Леденцов [и др.] // ФТП. — 1998.— Т. 32, № 4.— С. 385—410.
4. *Петров, В. М.* Радиопоглощающие материалы / В. М. Петров, В. В. Гагулин // Неорганические материалы.— 2001.— Т. 37, № 2.— С. 135—141.
5. *Врублевский, Л. Е.* Силовые резисторы / Л. Е. Врублевский, Ю. В. Зайцев, А. И. Тихонов.— М.: Энергоатомиздат, 1991.— 256 с.
6. *Likharev, K. K.* Single-electron devices and their applications / К. К. Likharev // Proceedings of the IEEE.— 1999.— V. 87, No 4.— P. 606—632.
7. Аморфные и поликристаллические полупроводники / под ред. В. Хейванга.— М.: Мир, 1987.— 160 с.
8. *Мильвидский, М. Г.* Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках — новый подход к формированию свойств материалов / М. Г. Мильвидский, В. В. Чалдышев // ФТП.— 1998.— Т. 32, № 5.— С. 513—522.
9. *Гаськова, А. М.* Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров / А. М. Гаськова, М. Н. Румянцев // Неорганические материалы.— 2000.— Т. 36, № 3.— С. 369—378.
10. *Галямов, Б. Ш.* Особенности микроструктуры и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок / Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, Л. Ю. Куприянов // Журн. физ. химии.— 2000.— Т. 74, № 3.— С. 459—465.
11. Влияние света и адсорбции газов на электропроводность наногетерогенных металл-полимерных материалов / Г. Н. Герасимов [и др.] // Химическая физика.— 1998.— Т. 17, № 6.— С. 168—173.
12. *Трахтенберг, Л. И.* Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства / Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев // Журн. физ. химии.— 1999.— Т. 73, № 2.— С. 264—276.

13. *Bunde, A.* Fractals and disordered systems / A. Bunde, S. Havin. — Berlin: Springer-Verlag, 1996.— 408 p.
14. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems / ed. J. R. Macdonald.— New York: Wiley, 1987.— 346 p.
15. Физическая энциклопедия / под ред. А. М. Прохорова.— М.: Сов. энциклопедия, 1988.— Т. 1. —704 с.
16. Nanotechnology / ed. by G. L. Timp.— New York: Springer-Verlag, 1999.— 696 p.
17. *Сумм, Б. Д.* Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Успехи химии.— 2000.— Т. 69, № 11.— С. 995—1008.
18. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов.— М.: Химия, 1982.— 400 с.
19. *Гельд, П. В.* Влияние структурных факторов на проводимость гетерогенных материалов / П. В. Гельд, Е. А. Матюшков // Неорганические материалы.— 1992.— Т. 28, № 8.— С.1589—1605.
20. *Efros, A. L.* Critical behaviour of conductivity and dielectric constant the metal-non-metal transition threshold / A. L. Efros, B. I. Shklovskii // Phys. stat. sol. (b).— 1976.— V. 76, No 2.— P. 475—485.
21. *Grimmet, G.* Percolation / G. Grimmet.— Berlin: Springer-Verlag, 1999.— 444 p.
22. *Шкловский, Б. И.* Критическое поведение коэффициента Холла вблизи порога протекания / Б. И. Шкловский // ЖЭТФ.— 1977.— Т. 72, № 1.— С. 288—295.
23. *Виноградов, А. П.* Структура каналов протекания и переход металл—диэлектрик в композитах / А. П. Виноградов, А. К. Сарычев // ЖЭТФ.— 1983.— Т. 85, № 9.— С. 1144—1151.
24. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия / И. А. Чмутин, С. В. Летягин, В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.— 1994.— Т. 36, № 4.— С. 699—713.
25. *Помогайло, А. Д.* Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов / А. Д. Помогайло // Успехи химии.— 1997.— Т. 66, № 8.— С. 750—791.

26. *Стойнов, З. Б.* Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин.— М.: Наука, 1991.— 336 с.
27. *Ragoisha, G. A.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry / G. A. Ragoisha, A. S. Bondarenko // *Solid State Phenom.*— 2003.— V. 90—91.— P. 103—108.
28. *Ragoisha, G. A.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. Copper underpotential deposition on gold / G. A. Ragoisha, A. S. Bondarenko // *Electrochem. Commun.*— 2003.— V. 5.— P. 392—395.
29. *Лукьянец, С. П.* Модель макроскопически неоднородных смесей идеального проводник—диэлектрик вблизи порога протекания / С. П. Лукьянец, А. А. Снарский // *ЖЭТФ.*— 1988.— Т. 94, № 7.— С. 301—306.
30. *Морозовский, А. Е.* Мультистейлинг в случайно-неоднородных средах: эффективная проводимость, относительная спектральная плотность $1/f$ - шума и следующие моменты / А. Е. Морозовский, А. А. Снарский // *ЖЭТФ.*— 1992.— Т. 102, № 2.— С. 683—692.
31. Электропроводность композиционных материалов на основе мелкодисперсного кремния вблизи перехода диэлектрик–металл / Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук, И. В. Потоцкий, Д. А. Трофимчук // *Неорганические материалы.*— 2004.— Т. 40, № 11.— С. 1293—1298.
32. Нестационарная импедансная спектроскопия композитов Si/SiO₂ до порога протекания / Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук, И. В. Потоцкий, Д. А. Трофимчук // Тез. докл. Третьей Рос. конф. «Кремний-2003», Москва, 26–30 мая 2003 / МИСИС.— М., 2003.— С. 249—251.
33. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот / И. А. Чмутин, Н. Г. Рывкина, А. Т. Пономаренко, В. Г. Шевченко // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.*— 1996.— Т. 38, № 2.— С. 291—296.
34. *Заикин, А. Е.* Электропроводность наполненных техническим углеродом гетерогенных смесей полимеров / А. Е. Заикин, Р. Ю. Миндубаев, В. П. Архиреев // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.*— 1999.— Т. 41, № 1.— С. 128—133.
35. Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites / C. Brosseau [et. al.] // *J. Appl. Phys.*— 1997.— V. 81, № 2.— P. 882—891.
36. *Высоцкий, В. В.* Структура и перколяционные свойства проводящих пленочных композиций / В. В. Высоцкий, В. И. Ролдугин // *Коллоидный журнал.*— 1998.— Т. 60, № 6.— С. 729—745.

37. *Фиалков, А. С.* Углеродитовые материалы / А. С. Фиалков.— М.: Энергия, 1979.— 320 с.
38. *Скаскевич, А. А.* Механизм модифицирующего действия ультрадисперсных кластеров синтетического углерода / А. А. Скаскевич, В. А. Струк, О. В. Холодилов // *Материалы, технологии, инструменты.*— 2000.— Т. 5, № 2.— С. 47—51.
39. *Поклонский, Н. А.* Электропроводность неоднородного перколяционного кластера в полимерном композите / Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук // *Материалы, технологии, инструменты.*— 2001.— Т. 6, № 1.— С. 45—48.
40. *Поклонский, Н. А.* Электронный парамагнитный резонанс перколяционных кластеров сажи в полимере / Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук // *ЖПС.*— 2001.— Т. 68, № 5.— С. 594—598.
41. *Нижниковский, Е. А.* Импедансный метод диагностики источников тока и его использование для контроля состояния тионилхлоридно-литиевых элементов типа ТЛ-1,2 / Е. А. Нижниковский, Л. С. Каневский, В. В. Фрольченков // *Электрохимия.*— 1998.— Т. 34, № 7.— С. 716—721.
42. *Теория диэлектриков* / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев.— М.: Энергия, 1965.— 344 с.
43. *Потапов, В. П.* Ориентационная поляризация: Поиск оптимальных моделей / В. П. Потапов.— Новосибирск: Наука, 2000.— 336 с.
44. *Борисова, М. Э.* Физика диэлектриков / М. Э. Борисова, С. Н. Койков.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979.— 240 с.
45. *Диэлектрики и радиация: в 4 кн. Кн.2: ϵ и $\text{tg}\delta$ при облучении* / Н. С. Костюков [и др.]; отв. ред. Н. С. Костюков.— М.: Наука, 2002.— 326 с.
46. *Влияние диэлектрических жидкостей на частотные зависимости импеданса пористых композитов Si/SiO₂* / Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук, И. В. Потоцкий, Д. А. Трофимчук // *Низкоразмерные системы-2: Физико-химия элементов и систем с низкоразмерным структурированием (получение, диагностика, применение новых материалов и структур): сб. науч. работ / под ред. С. А. Маскевича [и др.].*—Гродно: ГрГУ, 2005.—С. 96–104.

9. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Сформулируйте определение гетерогенных систем.
2. Что такое эффективная электропроводность гетерогенных систем?
3. Перечислите основные задачи теории протекания.
4. Что такое порог протекания и чему он равен в континуальной задаче для двумерных систем?
5. Как соотносятся между собой пороги протекания в решеточной задаче узлов и в решеточной задаче связей? Решетки считать однотипными.
6. Назовите область концентраций для трехмерных бинарных гетерогенных систем, в которых возможно протекание по обеим фазам.
7. Что такое скелет и мертвые концы бесконечного кластера?
8. Как изменяется эффективная электропроводность бинарных сильно неоднородных ($\sigma_1 > \sigma_2$) гетерогенных систем при изменении концентрации p электропроводящего компонента: а) до порога протекания; б) после порога протекания?
9. Сформулируйте условие квазистационарности переменных электрических токов.
10. Опишите, как выполняется сложение гармонических колебаний тока и напряжения с помощью векторов.
11. Запишите импеданс последовательной RC -цепи, используя алгебраическую, тригонометрическую и экспоненциальную форму представления комплексных чисел.
12. Сформулируйте определение годографа импеданса; адмиттанса; комплексной емкости.
13. В чем заключается условие баланса моста постоянного тока? Переменного тока?

14. Изобразите схему моста Уитстона для постоянного и переменного тока.
15. Выскажите ваше предположение относительно происхождения названия “Куметр”.
16. Перечислите известные вам технологии получения композиционных электропроводящих материалов.
17. Перечислите основные факторы, от которых зависит электропроводность полимерных композитов.
18. Зависит ли электропроводность (порог протекания) полимерных композиционных материалов от технологии их получения? Приведите пример. Предложите вариант объяснения такой зависимости.
19. Предложите способ формирования композита с минимальным значением порога протекания.
20. Изобразите эквивалентную схему композита до порога протекания; после порога протекания.
21. Опишите ход зависимости действительной части проводимости композита (при $p < p_c$) от частоты переменного тока.
22. Как измерить в композитах до порога протекания сопротивление частиц и кластеров электропроводящей фазы?
23. Обоснуйте критерий разграничения диапазонов высоких и низких частот применительно к исследованию электропроводящих композитов.
24. Как влияет на электропроводность полимерных композитов формирование межфазных слоев с повышенной электропроводностью? Отдельно рассмотрите случаи низко- и высоконаполненных композитов.
25. Перечислите известные вам приложения метода импедансной спектроскопии.

10. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Изобразите векторную диаграмму сложения напряжений для последовательной RL -цепи.
2. Без соблюдения масштаба для трех разных частот $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ изобразите треугольники импеданса, соответствующие векторной диаграмме предыдущего задания. Схематически покажите ход амплитудночастотной и фазочастотной характеристик.
3. Запишите формулу для расчета импеданса параллельной RL -цепи с добавочным конденсатором (рис. 10.1а).
4. Схематически изобразите годограф адмиттанса для параллельной RC -цепи с добавочным конденсатором (рис. 10.1б).
6. Получите формулы, связывающие емкость и сопротивление в последовательной эквивалентной RC -схеме замещения со значениями емкости и сопротивления в параллельной RC -схеме.
7. Покажите, как изменится годограф импеданса композита до порога протекания, если в качестве наполнителя использовать материал, имеющий в два раза большую электропроводность. Считать, что концентрации наполнителей и технологии получения одинаковы.
8. Определите параметры эквивалентной схемы замещения (рис. 10.3в) композита на основании годографа \underline{Z} , показанного на рис. 10.3г.
9. Составьте ЭС диэлектрика, в котором наблюдается 3 механизма поляризации, два из которых сопровождаются диэлектрическими потерями. Схематически изобразите зависимость $\epsilon'(\omega)$ при условии $\tau_1 \gg \tau_2 \gg \tau_3$.

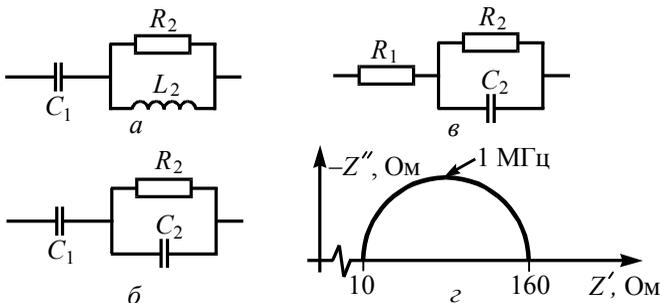


Рис.10.1

11. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

11.1. Расчет годографов импеданса и адмиттанса

Цель лабораторной работы: ознакомление с эквивалентными схемами замещения, освоение методов расчета и построения годографов импеданса и адмиттанса.

Оборудование и программное обеспечение

1. Персональный компьютер.
2. Программы Mathcad; Mathematica; Excel; Origin; Corel Draw; Word.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с эквивалентными схемами замещения и формулами для расчета действительных и мнимых частей импеданса, адмиттанса.
2. Используя формулы параграфов 2 – 4 и табл. 4.1, рассчитать для эквивалентных схем замещения, показанных на рис. 4.7; 4.9; 4.11; 4.13, действительные и мнимые части импеданса и адмиттанса. Значения сопротивлений и емкостей подобрать таким образом, чтобы годографы укладывались в интервал частот от 10 до 10^6 Гц.
3. Построить годографы.
4. Заполнить таблицу. Рисунки и годографы должны быть вставлены в таблицу, таблица оформлена в редакторе Word. Оформить отчет.

Эквивалентная схема замещения	Годографы	
	импеданса	адмиттанса

11.2. Исследование композитов методом импедансной спектроскопии

Цель лабораторной работы: практическое освоение метода импедансной спектроскопии и определение значения электропроводностей матрицы и наполнителя в композиционных материалах до и после порога протекания.

Оборудование и материалы

1. Измерители импеданса ВМ-507, Е7-12, Е7-14, Е7-20 (или же любые другие, позволяющие выполнять измерения в диапазоне частот $10-10^6$ Гц).
2. Измерительная ячейка, экранированные соединительные провода.
3. Серия образцов композита на основе порошка электропроводящего материала и диэлектрической матрицы (например, кремний/диоксид кремния). Образцы в серии отличаются массовой концентрацией электропроводящего наполнителя.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Используя учебное пособие, ознакомиться с особенностями структуры и электропроводности гетерогенных систем.
2. Изучить методику измерений электрофизических характеристик гетерогенных систем на переменном токе.
3. Ответить на контрольные вопросы.
4. Изучить инструкцию к измерительным приборам.
5. Выбрать частоту измерения и на фиксированной частоте выполнить измерения действительной и мнимой частей электропроводности всех образцов композитов.
6. Построить зависимости действительной и мнимой частей эффективной электропроводности композитов от объемной концентрации электропроводящего наполнителя.
7. Оценить значение порога протекания.

8. Сравнить его с теоретическим значением для континуальной задачи теории протекания.
9. В соответствии с экспериментальным значением порога протекания разделить серию образцов на две группы — с концентрацией наполнителя больше и меньше пороговой.
10. Выполнить измерения частотных зависимостей действительной $Z'(\omega)$ и мнимой $Z''(\omega)$ частей импеданса образцов композита до порога протекания.
11. Построить графики зависимостей $Z'(\omega)$ и $Z''(\omega)$.
12. Построить годографы импеданса.
13. Определить значение эффективной диэлектрической проницаемости.
14. Сравнить полученное значение со значением диэлектрической проницаемости матрицы композита.
15. Определить значения сопротивления прослоек матрицы и сопротивления кластеров электропроводящего наполнителя.
16. Выполнить измерения частотных зависимостей действительной $Z'(\omega)$ и мнимой $Z''(\omega)$ частей импеданса образцов композита после порога протекания.
17. Построить графики зависимостей $Z'(\omega)$ и $Z''(\omega)$.
18. Построить годографы импеданса.
19. Определить значение эффективной электропроводности.
20. Сравнить полученное значение со значениями удельной электропроводности матрицы и наполнителя.
21. Заполнить паспорт (см. пункт 11.3) эксперимента и оформить отчет.

11.3. Паспорт эксперимента

Исходные данные

Дата, время		
Температура, К		
Измерительные приборы		
Диапазон частот		
Амплитуда измерительного сигнала		
Объект исследования	Наименование	
	Номер образца	Объемная концентрация наполнителя, %

Измеренные и рассчитанные величины

Результаты измерений зависимостей действительной и мнимой частей электропроводности от концентрации наполнителя*

Номер образца						
Объемная концентрация наполнителя, %						
Эквивалентная схема замещения						
Электропроводность, мСм						
Емкость, пФ						

* Отчет должен содержать четыре подобные таблицы, заполненные по результатам измерений на частотах 0,1; 1; 10 кГц и 1 МГц. По результатам измерений строятся графики зависимостей $G(p)$. На основании графиков определяется порог протекания.

Место для графиков

II. Лабораторные работы

Результаты измерений зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' частей импеданса от частоты ω переменного тока**

Номер образца					
Объемная концентрация наполнителя, %					
Амплитуда измерительного сигнала					
Частота измерительного сигнала					
Эквивалентная схема замещения					
Действительная часть импеданса, кОм					
Мнимая часть импеданса, кОм					

** Отчет должен содержать две подобные таблицы, заполненные по результатам измерений образцов композита до и после порога протекания. По результатам измерений строятся графики зависимостей $Z'(\omega)$, $Z''(\omega)$ и годографы импеданса

Место для графиков

Место для графиков

Порог протекания	
Сопротивление прослоек диэлектрической матрицы, кОм	
Сопротивление кластеров наполнителя, кОм	

Студент _____ Преподаватель _____

12. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems / ed. J. R. Macdonald.— New York: Wiley, 1987.— 346 p.
2. *Челидзе, Т. Л.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко.— Киев: Наукова думка, 1977.— 231 с.
3. *Графов, Б. М.* Электрохимические цепи переменного тока / Б. М. Графов, Е. А. Укше.— М.: Наука, 1973.— 128 с.
4. *Шкловский, Б. И.* Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос.— М.: Наука, 1979.— 416с.
5. *Забродский, А. Г.* Электронные свойства неупорядоченных систем / А. Г. Забродский, С. А. Немов, Ю. И. Равич.— СПб.: Наука, 2000.— 72 с.
6. *Виноградов, А. П.* Электродинамика композиционных материалов / А. П. Виноградов; под ред. Б. З. Каценеленбаума.— М.: Эдиториал УРСС, 2001.— 208 с.
7. *Тарасевич, Ю. Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Ю. Тарасевич.— М.: Эдиториал УРСС, 2002.— 112 с.
8. *Займан, Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем / Дж. Займан.— М.: Мир, 1982.— 592 с.
9. *Гуль, В. Е.* Электропроводящие полимерные композиты / В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль.— М.: Химия, 1984.— 248 с.
10. *Помогайло, А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. — М.: Химия, 2000.— 672 с.
11. *Смирнов, Б. М.* Физика фрактальных кластеров / Б. М. Смирнов.— М.: Наука, 1991.— 136 с.
12. *Грег, С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг.— М.: Мир, 1984.— 310 с.
13. *Петров, Ю. И.* Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров.— М.: Наука, 1986.— 368 с.
14. *Гладков, С. О.* Физика композитов: термодинамические и диссипативные свойства / С. О. Гладков.— М.: Наука, 1999.— 330 с.

Дополнительная

1. *Stauffer, D.* Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony.— 2nd ed.— London: Taylor & Francis, 1992.— 181 p.
2. *Armin, B.* Fractals and disordered systems / B. Armin, H. Schlomo. — Berlin: Springer-Verlag, 1996. —200 p.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски.— М.: Химия, 1981.— 736 с.
4. *Ляхно, В. Д.* Кластеры в физике, химии, биологии / В. Д. Ляхно.— Ижевск: РХД, 2001.— 256 с.
5. *Голенищев-Кутузов, А. В.* Индуцированные доменные структуры в электро- и магнитоупорядоченных веществах / А. В. Голенищев-Кутузов, В. А. Голенищев-Кутузов, Р. И. Калимулин.— М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.— 136 с.
6. *Горбунов, А. И.* Теоретические основы общей химии / А. И. Горбунов, А. А. Гуров, Г. Г. Филиппов, В. Н. Шаповал; под ред. А. И. Горбунова.— М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001.— 720 с.
7. *Вест, А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. Ч. 2 / А. Вест.— М.: Мир, 1988.— 336 с.
8. *Чеботин, В. Н.* Электрохимия твердых электролитов / В. Н. Чеботин, М. В. Перфильев.— М.: Химия, 1978.— 312 с.
9. *Касаткин, А. С.* Электротехника / А. С. Касаткин, М. В. Немцов. — М.: Издательский центр “Академия”, 2003.— 544 с.
10. *Харт, Х.* Введение в измерительную технику / Х. Харт.— М.: Мир, 1999.— 391 с.
11. *Мейзда, Ф.* Электронные измерительные приборы и методы измерений / Ф. Мейзда. — М.: Мир, 1990.— 535 с.
12. *Эфрос, А. Л.* Физика и геометрия беспорядка / А. Л. Эфрос.— М.: Наука, 1982.— 176 с.
13. *Де Жен, П.-Ж.* Хрупкие объекты / П.-Ж. де Жен, Ж. Бадос.— М.: Мир, 2000.— 189 с.
14. *Ред, Э.* Справочное пособие по высокочастотной схмотехнике: Схемы, блоки, 50-омная схмотехника / Э. Ред.— М.: Мир, 1990.— 256 с.
15. Физические величины: справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова.— М.: Энергоатомиздат, 1991.— 1232 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Измеритель L, C, R цифровой Е7-12

Технические данные измерителя L, C, R цифрового Е7-12

<i>рабочая частота</i>	$f = 1 \text{ МГц}$
<i>диапазоны измерения:</i>	
сопротивления	$R = (10^{-3} - 10^4) \text{ Ом}$
проводимости	$G = (10^{-6} - 10^1) \text{ См}$
емкости	$C = (10^{-14} - 1.6 \cdot 10^{-7}) \text{ Ф}$
индуктивности	$L = (10^{-10} - 1.6 \cdot 10^{-3}) \text{ Гн}$
тангенса угла диэлектрических потерь	$\text{tg}\delta = 10^{-4} - 1$
добротности	$Q = 10^{-4} - 10^4$
<i>погрешность измерения</i>	$< 0.1 \%$
<i>напряжение смещения V:</i>	
от внутреннего источника	$(0 - 39.9) \text{ В}$
от внешнего источника	$(0 - 200) \text{ В}$
<i>ток смещения I:</i>	
от внутреннего источника	$(0 - 39.9) \text{ мА}$
<i>измерительный сигнал на исследуемом объекте</i> (максимальная амплитуда) V_1 : низкий уровень 25 мВ; высокий уровень 220 мВ.	

Порядок выполнения измерений на Е7-12

1. Ознакомиться с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации измерителя L, C, R цифрового Е7-12.

2. Установить переключатель “ЭКВ. СХЕМА” прибора в желаемое положение: в положении “CG” измеряемый объект представляется в виде параллельного соединения емкости и проводимости; в положении “CD” измеряется емкость и тангенс угла потерь; в положении “LR” — последовательно соединенные индуктивность и сопротивление; в положении “LD” — индуктивность и тангенс угла потерь.

3. Установить переключатель “ПРЕДЕЛ ИЗМЕР.” в положение “АВТ.” Если ориентировочно известно значение иммитанса измеряемой величины, установить нужный предел измерения.

4. Если амплитуда сигнала на измеряемом объекте не должна превышать 25 ± 5 мВ (250 ± 50 мкА), установить переключатель “УРОВЕНЬ СИГНАЛА” в положение “ $\times 0.1$ ”, в противном случае установить переключатель в положение “ $\times 1$ ”.

5. На пульте смещения задать нулевое значение тока или напряжения смещения.

6. Подключить к присоединительному устройству измерительную ячейку с исследуемым объектом.

7. Установить переключатель “ЗАПУСК” в нужное положение: в положении “” прибор запускается при нажатии кнопки “ЗАПУСК”; в положении “” прибор запускается непрерывно, и таким образом осуществляется следящий режим измерения.

8. Нажмите кнопку “ЗАПУСК”, если переключатель “ЗАПУСК” находится в положении “”, после чего на табло появятся результаты измерения.

9. Используя пульт смещения, задать в случае необходимости требуемое значение напряжения (либо тока) смещения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Измеритель иммитанса E7-14

Технические данные измерителя иммитанса E7-14

<i>рабочая частота</i>	$f = 0.1; 1; 10 \text{ кГц}$
<i>диапазоны измерения:</i>	
сопротивления	$R = (10^{-4} - 10^7) \text{ Ом}$
проводимости	$G = (10^{-10} - 10^1) \text{ См}$
емкости	$C = (10^{-15} - 1.6 \cdot 10^{-2}) \text{ Ф}$
индуктивности	$L = (10^{-9} - 1.6 \cdot 10^4) \text{ Гн}$
тангенса угла диэлектрических потерь	$\text{tg}\delta = 10^{-4} - 10^4$
добротности	$Q = 10^{-4} - 10^4$
<i>погрешность измерения</i>	$< 0.1 \%$
<i>напряжение смещения V:</i>	
от внутреннего источника	$(0 - 39.9) \text{ В}$
от внешнего источника	$(0 - 120) \text{ В}$
<i>измерительный сигнал на исследуемом объекте (среднеквадратичное значение) V_1: низкий уровень 40 мВ; высокий уровень 2 В.</i>	

Порядок выполнения измерений на E7-14

1. Ознакомиться с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации измерителя иммитанса E7-14.

ВНИМАНИЕ! Во время выполнения измерений и калибровки **запрещается** касаться контактов “Устройства присоединительного” и соединительных проводов.

2. Провести коррекцию нуля проводимости. Для этого при разомкнутых контактах “Устройства присоединительного” нажать кнопку “ $\triangleright 0 \triangleleft XX$ ”. Калибровка требует некоторого времени, в течение которого прибор выполняет контрольные измерения на всех частотах и уровнях сигнала. Признаком окончания калибровки является индикация на цифровом табло: “000.0”.

3. Выполнить коррекцию нуля сопротивления. Для этого из гнезда “Устройства присоединительного” достать “Переключку”. Закоротить “Переключкой” контакты “Устройства присоединительного”. Нажать кнопку “ $\triangleright 0 \triangleleft K3$ ”. Признаком окончания калибровки является индикация на цифровом табло: “000.0”.

4. Последовательным нажатием кнопки “ЧАСТОТА, kHz” выбрать частоту измерения (например, 10 kHz). Выбранная Вами частота отмечается включением светодиода.

5. Нажатием кнопки “УРОВЕНЬ, V” выбрать нужный уровень сигнала (например, 0.04 В). Выбранный Вами уровень сигнала отмечается включением светодиода.

6. Нажатием кнопки “” из группы “ЭКВИВ. СХЕМА” задать автоматический выбор эквивалентной схемы. Признаком включения режима автоматического выбора предела измерений является горящий светодиод на нажатой кнопке.

В случае необходимости последовательная или параллельная эквивалентные схемы выбираются вручную кнопками “ПОСЛЕД” и “ПАРАЛ” соответственно. Выбранная Вами (или автоматически прибором) эквивалентная схема отмечается включением светодиода.

7. Нажатием кнопки “” из группы “ПРЕДЕЛ ИЗМЕР” перевести прибор в режим автоматического выбора предела измерения. Признаком включения режима автоматического выбора предела измерений является горящий светодиод на нажатой кнопке.

8. Последовательным нажатием кнопки “УСРЕДНЕНИЕ” задать режим усреднения по 10 измерениям в цикле. Выбранный Вами режим усреднения отмечается включением светодиода. Усреднение результатов измерений предназначено для повышения разрешающей способности прибора. Операции усреднения прибором выполняются автоматически; на цифровом индикаторе высвечивается конечный результат.

9. Подключить к присоединительному устройству измерительную ячейку с исследуемым объектом.

10. Нажатием кнопок “С” (либо “L”, “R”) из группы “ПАРАМЕТРЫ” подгруппы “А” настроить прибор для измерения емкости (либо индуктивности, сопротивления).

11. Нажатием кнопок из группы “ПАРАМЕТРЫ” подгруппы “В” выбрать значение сопутствующего параметра.

Физические величины, измеряемые прибором Е7-14, разделены на две группы:

основные параметры — емкость (выбирается нажатием кнопки “С”), индуктивность (“L”), сопротивление (“R”);

сопутствующие параметры — тангенс угла диэлектрических потерь (“D”), добротность (“Q”), сопротивление/электропроводность (“ $\frac{R}{G}$ ”), индуктивность/емкость (“ $\frac{L}{C}$ ”).

Прибором Е7-14 производится одновременное измерение основного и сопутствующего параметров. Перед измерением необходимо нажатием соответствующих кнопок задать основной и сопутствующий параметры. Смена индикации значений уже измеренных основного и сопутствующего параметра производится нажатием соответствующих кнопок (отмечены горящими светодиодами).

Возможность корректного измерения параметров в паре основной — сопутствующий зависит от величины иммитанса и выбранной эквивалентной схемы замещения. Если при фиксированной эквивалентной схеме значения параметров исследуемого объекта выходят за пределы измерений прибора Е7-14, то на цифровом индикаторе появляется сообщение “ПРГ-02”.

12. При необходимости задать требуемое значение напряжения смещения.

ВНИМАНИЕ! Программное обеспечение прибора требует корректной работы пользователя. В случае неправильных действий возможны ситуации, при которых прибор искажает измеренную величину либо не реагирует на нажатие кнопок на передней панели. В этих случаях следует выключить прибор и через 20–30 секунд включить его с последующей калибровкой согласно пунктам 2, 3 инструкции.

Программирование напряжения смещения (разности электрических потенциалов V) на клеммах измерительной ячейки производится следующим образом:

— на пульте управления нажать кнопку “V” (вход в режим программирования источника смещения);

Таблица 1

Программирование напряжения смещения $V = 1.5 \text{ В}$

Нажимаемые кнопки на пульте управления	Показания дисплея
"V"	Результат предыдущего измерения Ранее запрограммированное напряжение смещения или знак «←» (при первичном программировании)
"0"	0
"1"	01
"."	01.
"5"	01.5
"0"	01.50
"V"	Результат предыдущего измерения

— набрать нужные значения напряжения в вольтах (обязательно четыре разряда с запятой, отделяющей единицы от десятых долей); при наборе числа оно высвечивается на дисплее;

— снова нажать кнопку "V", при этом запрограммированное значение смещения поступает в память прибора и исчезает с дисплея (вывод из режима программирования напряжения смещения). Пример программирования напряжения смещения приведен в табл. 1.

Если необходимо узнать, какое напряжение смещения запрограммировано, нужно нажать кнопку "V", и оно высветится на дисплее прибора. При повторном нажатии кнопки "V" значение напряжения исчезает и прибор E7-14 переходит в режим измерения.

Если на цифровом индикаторе появляется надпись "ЗПР-01" или "ЗПР-02" — значит, Вами допущена ошибка в программировании напряжения смещения. Необходимо вернуться в режим программирования и выполнить его в соответствии с инструкцией.

13. Нажатием кнопки  группы "ЗАПУСК" выполнить измерение. При нажатии кнопки  группы "ЗАПУСК" прибор автоматически повторяет циклы измерений. Выход из режима повторяющихся циклов измерений осуществляется кнопкой  группы "ЗАПУСК".

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Измеритель иммитанса E7-20

Технические данные измерителя иммитанса E7-20

<i>рабочая частота</i>	от 25 Гц до 1 кГц с дискретностью 1 Гц, от 1 кГц до 1 МГц с дискретностью 1 кГц
<i>диапазоны измерения:</i>	
сопротивления (в т. ч. реактивного)	$R = (10^{-5} - 10^9) \text{ Ом}$
угла сдвига фаз	$\varphi = -90^\circ - +90^\circ$
проводимости	$G = (10^{-11} - 10^1) \text{ См}$
емкости	$C = (10^{-15} - 10^0) \text{ Ф}$
индуктивности	$L = (10^{-11} - 10^4) \text{ Гн}$
тангенса угла диэлектрических потерь	$\text{tg}\delta = 10^{-4} - 10^4$
добротности	$Q = 10^{-4} - 10^4$
тока утечки	$I = (10^{-8} - 10^{-2}) \text{ А}$
<i>погрешность измерения</i>	$< 3 \%$
<i>напряжение смещения V:</i>	
от внутреннего источника	от 0 до 4 В с дискретностью 20 мВ, от 4 до 40 В с дискретностью 200 мВ
от внешнего источника	(0–120) В
<i>измерительный сигнал на исследуемом объекте (среднеквадратичное значение) V_1:</i>	от 40 мВ до 1 В с дискретностью 20 мВ.

Порядок проведения измерений на E7-20

1. Изучить руководство по эксплуатации прибора E7-20.
2. Включить прибор. На индикаторе прибора на несколько секунд должна появиться надпись “Измеритель иммитанса E7-20”. Затем прибор должен автоматически перейти в режим измерений со следующими начальными установками:

- измеряемый параметр: C_p, D ;
- предел измерений: 10 МОм;
- рабочая частота: 1 кГц;
- напряжение измерительного сигнала: 1 В;
- напряжение смещения: 0 В;
- скорость измерений: НОРМА.

3. Выполнить коррекцию нуля проводимости:

— при разомкнутых контактах “Устройства присоединительного” последовательно нажать кнопки “◀ 0 ▶” и “ВВОД”.

ВНИМАНИЕ! Во время выполнения измерений и калибровки **запрещается** касаться контактов “Устройства присоединительного” и соединительных проводов.

4. Выполнить коррекцию нуля сопротивления:

— закоротить перемычкой контакты “Устройства присоединительного”;

— последовательно нажать кнопки “◀ 0 ▶” (дважды) и “ВВОД”.

5. Выполнить коррекцию нуля тока смещения. Для этого:

— при разомкнутых контактах нажатием кнопки “Г” войти в режим измерения тока смещения;

— последовательно нажать кнопки “◀ 0 ▶” и “ВВОД”.

Выполнение прибором операций по коррекции нулей холостого хода, короткого замыкания и тока смещения занимают около минуты. Свидетельством успешного окончания коррекции нуля холостого хода является показание прибора $C_p = \pm 1$ пФ; нуля короткого замыкания — $R = \pm 1$ МОм.

6. Выбрать эквивалентную схему замещения:

— войти в меню, нажав кнопку “МЕНЮ”;

— нажимая кнопки “▲” и “▼”, выбрать пункт меню “ЭКВИВ. СХЕМА” (выбранный пункт меню обозначается знаком “>”);

— войти в этот пункт меню, нажав кнопку “ВВОД”;

— нажав кнопку “УРОВ” (либо “ЧАСТ”), выбрать необходимую эквивалентную схему замещения (выбранный подпункт меню обозначается знаком “*”). Если нажать кнопку “ПРЕД” (подпункт меню “АУТО”), то прибор будет самостоятельно определять эквивалентную

схему замещения. Результат измерения будет выдан для параллельной схемы, если измерение проводилось на пределах 1, 10, 100 кОм, 10 МОм, и для последовательной схемы, если измерение проводилось на пределах 1, 10, 100 Ом;

- нажать кнопку “МЕНЮ” и войти в пункт меню “ИЗМЕРЕНИЕ”;
- нажать кнопку “ВВОД”.

7. Выбрать число циклов усреднения:

- войти в меню, нажав кнопку “МЕНЮ”;
- нажимая кнопки “▲” и “▼”, выбрать пункт меню “СКОР. ИЗМЕР, УСРЕД” (выбранный пункт меню обозначается знаком “>”);
- войти в этот пункт меню, нажав кнопку “ВВОД”;
- нажав кнопку “ЧАСТ” (либо “СМЕЩ”), выбрать режим усреднения по 10 (либо по 100) измерениям. Выбранный подпункт меню обозначается знаком “*”. Если нажать кнопку “ПРЕД” (подпункт меню “НОРМА”), то прибор будет производить измерения и выдавать на табло результаты с периодичностью раз в полсекунды. Выбирать режим “БЫСТРО” не рекомендуется;

- нажать кнопку “МЕНЮ” и войти в пункт меню “ИЗМЕРЕНИЕ”;
- нажать кнопку “ВВОД”.

8. Выбрать измеряемый параметр. Для этого

либо:

- войти в меню, нажав кнопку “МЕНЮ”;
- нажимая кнопки “▲” и “▼”, выбрать пункт меню “ПАРАМЕТР”;
- войти в этот пункт меню, нажав кнопку “ВВОД”;
- нажатием одной из кнопок “ПРЕД”, “УРОВ”, “ЧАСТ”, “СМЕЩ” выбрать пару измеряемых параметров: L_s и X_s (индуктивность и реактивное сопротивление по последовательной ЭС); C_s и X_s (емкость и реактивное сопротивление по последовательной ЭС); L_p и G_p (индуктивность и проводимость по параллельной ЭС); C_p и G_p (емкость и проводимость по параллельной ЭС);

- нажать кнопку “МЕНЮ” и войти в пункт меню “ИЗМЕРЕНИЕ”;
- нажать кнопку “ВВОД”;

либо:

- нажать одну из кнопок “L”, “C”, “R”, “Г”, “Z”.

При этом на дисплей выводятся следующие параметры:

- при нажатии кнопки “*L*” — индуктивность и добротность;
- при нажатии кнопки “*C*” — емкость и тангенс угла потерь;
- при нажатии кнопки “*R*” — сопротивление и добротность;
- при нажатии кнопки “*I*” — ток утечки I ;
- при нажатии кнопки “*Z*” — модуль импеданса и угол сдвига фаз между колебаниями тока и напряжения.

9. Установить необходимую частоту измерительного сигнала:

- нажать кнопку “*ЧАСТ*”;
- нажимая кнопки “◀” и “▶” (грубая установка), “▲” и “▼” (точная установка), выбрать требуемое значение частоты.

10. Установить необходимый уровень измерительного сигнала:

- нажать кнопку “*УРОВ*”;
- нажимая кнопки “◀” и “▶” (грубая установка), “▲” и “▼” (точная установка), выбрать требуемое значение уровня измерительного сигнала.

11. Задать постоянное напряжение смещения:

- нажать кнопку “*СМЕЩ*”;
- нажимая кнопки “◀” и “▶” (грубая установка), “▲” и “▼” (точная установка), выбрать нужное значение постоянного напряжения смещения.

12. В случае необходимости изменить предел измерения. Для этого:

- нажать кнопку “*ПРЕД*”;
- нажимая кнопки “▲” и “▼”, выбрать необходимый. Нажатием любой из кнопок “◀”, “▶” производится включение автоматического выбора пределов. О включении автоматического выбора пределов измерений свидетельствует знак “*A*” в верхней строке дисплея, перед обозначением предела.

ВНИМАНИЕ! В случае неправильных действий возможны ситуации, при которых прибор искажает измеренную величину либо не реагирует на нажатие кнопок на передней панели. В этих случаях следует выключить прибор и через 20–30 секунд включить его с последующей калибровкой согласно пунктам 3–5 инструкции.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Внешний вид установки лабораторного практикума по импедансной спектроскопии



- 1 — измеритель импеданса ВМ-507,
- 2 — измеритель L , C , R цифровой Е7-12,
- 3 — измеритель иммитанса Е7-14,
- 4 — измеритель иммитанса Е7-20,
- 5 — зондовый столик,
- 6 — вольтметры.

Учебное издание

Поклонский Николай Александрович
Горбачук Николай Иванович

**ОСНОВЫ ИМПЕДАНСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ КОМПОЗИТОВ**

Курс лекций

В авторской редакции

Технический редактор *Г. М. Романчук*
Корректор *Н. И. Мирончик*
Компьютерная верстка *Н. И. Горбачука*

Ответственный за выпуск *Т. М. Турчиняк*

Подписано в печать 15.07.2005. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,67. Уч.-изд. л. 6,28.
Тираж 100 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.
Лицензия на осуществление издательской деятельности
№ 02330/0056804 от 02.03.2004.
220050, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Лицензия на осуществление полиграфической деятельности
№ 02330/0056850 от 30.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.

 *Для заметок* 
