

Inquadramento e caratterizzazione della spettroscopia dielettrica nel dominio del tempo e della frequenza

Pieri Stefano⁽¹⁾

⁽¹⁾ IFAC-CNR, Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italy

INT.P07.004

1 - Introduzione

L'analisi delle proprietà dielettriche dei materiali è stata condotta in vari ambiti, dalla ingegneria elettrica (con particolare riferimento allo studio dell'isolamento dei trasformatori [1]), alla medicina (studio delle proprietà chimico-fisiche delle sostanze usate in tale ambito [2]), e più in generale è portata avanti nell'investigazione della struttura dei materiali sotto il nome di spettroscopia di impedenza [3].

Quando un campo elettrico viene applicato delle armature di un condensatore costituito di un determinato tipo di materiale, si definisce un vettore di spostamento elettrico:

$$D(t) = \varepsilon_0 E(t) + P(t)$$

dove ε_0 è la costante dielettrica nel vuoto ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), $E(t)$ il campo elettrico e $P(t)$ il vettore polarizzazione che tiene conto degli effetti che il campo elettrico produce all'interno del materiale (polarizzazione elettrica, atomica, molecolare, ionica e da carica spaziale).

La polarizzazione può essere esplicitata considerando la sua relazione con il campo elettrico ed esprimendola come somma di due componenti [16], ovvero:

$$P(\omega) = P_{rapid}(\omega) + P_{slow}(\omega)$$

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega)$$

$$\chi(\omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r(\omega) - 1)$$

Dove χ indica la suscettibilità dielettrica del materiale, ε_r la permittività relativa del dielettrico, con $P_{rapid}(t)$ (talvolta indicato con P_∞ [10]) si indica il fenomeno di polarizzazione istantaneo (nella scala di osservazione considerata) mentre con $P_{slow}(t)$ si indica un più lento (ed osservabile) fenomeno di polarizzazione.

2 - Risposta dielettrica nel dominio del tempo

Se applichiamo una tensione $U(t)$ ai capi di un condensatore realizzato con un certo materiale, otteniamo una corrente pari a:

$$I(t) = G_0 U(t) + \frac{dq(t)}{dt} = G_0 U(t) + \frac{d(U(t)C(t))}{dt}$$

dove G_0 rappresenta la conduttanza del materiale e $q(t) = U(t)C(t)$ la quantità di carica presente ai capi del condensatore (si noti che la capacità non viene considerata costante nel tempo proprio per i fenomeni di polarizzazione del dielettrico). Questa espressione può essere ulteriormente sviluppata. Infatti se la riscriviamo in termini di densità di corrente $J(t)$:

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma E(t) + \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_0 E(t) + P(t)]$$

dove σ è la conducibilità del materiale e consideriamo che il campo di polarizzazione $P(t)$ si può esplicitare (nell'ipotesi di validità del principio di sovrapposizione degli effetti [31]) come:

$$P(t) = P_{rapid} + P_{slow}$$

$$P(t) = P_{rapid} + \varepsilon_0 E(-\infty) \Phi(t + \infty) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \frac{dE(t^*)}{dt^*} \Phi(t - t^*) dt^*$$

$$P(t) = P_\infty + \varepsilon_0 E(-\infty) \Phi(t + \infty) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \frac{dE(t^*)}{dt^*} \Phi(t - t^*) dt^*$$

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E(t) + \varepsilon_0 E(-\infty)\Phi(t + \infty) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \frac{dE(t^*)}{dt^*} \Phi(t - t^*) dt^*$$

Con $\Phi(t)$ risposta (osservabile) di polarizzazione ad un gradino unitario in $t=0$ di campo elettrico, e con ε_∞ costante dielettrica che tiene conto della polarizzazione istantanea (P_{rapid}), si può integrare per parti e, ponendo $u = t - t^*$, ottenere:

$$P_{\text{slow}}(t) = \varepsilon_0 E(-\infty)\Phi(t + \infty) + \varepsilon_0 E(t^*)\Phi(t - t^*) \Big|_{-\infty}^t - \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t E(t^*) \frac{d\Phi(t - t^*)}{dt^*} dt^*$$

$$P_{\text{slow}}(t) = \varepsilon_0 E(-\infty)\Phi(t + \infty) + \varepsilon_0 E(t^*)\Phi(t - t^*) \Big|_{-\infty}^t + \varepsilon_0 \int_0^\infty E(t - u) \frac{d\Phi(u)}{du} du$$

$$P_{\text{slow}}(t) = \varepsilon_0 E(-\infty)\Phi(t + \infty) + \varepsilon_0 [E(t)\Phi(0) - E(-\infty)\Phi(t + \infty)] + \varepsilon_0 \int_0^\infty E(t - u) \frac{d\Phi(u)}{du} du$$

$$P_{\text{slow}}(t) = \varepsilon_0 \int_0^\infty E(t - u) \frac{d\Phi(u)}{du} du$$

$$P(t) = P_{\text{rapid}} + P_{\text{slow}} = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E(t) + \varepsilon_0 \int_0^\infty E(t - u) \frac{d\Phi(u)}{du} du$$

Dove, letto nel suo significato fisico, u rappresenta il precedente evento di cambiamento del campo elettrico [8], mentre la risposta di polarizzazione che ha un andamento monotono crescente ($\Phi(0) = 0$) e convergente per $t \rightarrow \infty$ al valore $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ (ε_s permittività dielettrica relativa per campi statici) è espressa da:

$$\Phi(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[1 - \phi(t)]$$

Il termine $\phi(t)$ rappresenta la funzione di decadimento/rilassamento (*relaxation/decay function*) di polarizzazione [6] (come spiegato in seguito), caratterizzata da un andamento monotono decrescente ($\phi(0) = \max(\phi(t), \forall t \in \mathfrak{R})$) e tendete a 0 per $t \rightarrow \infty$.

Sostituendo le espressioni fin qui trovate nella formulazione della densità di corrente $J(t)$ con $u = \tau$, senza perdere di generalità abbiamo:

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma E(t) + \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_0 E(t) + \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E(t) + \varepsilon_0 \int_0^\infty E(t - \tau) \frac{d\Phi(\tau)}{d\tau} d\tau]$$

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma E(t) + \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(t) + \varepsilon_0 \int_0^\infty E(t - \tau) \frac{d\Phi(\tau)}{d\tau} d\tau]$$

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma E(t) + \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(t) - \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty E(t - \tau) \frac{d\phi(\tau)}{d\tau} d\tau]$$

Moltiplicando ambo i membri dell'equazione per l'area A delle armature di un condensatore riempito da un materiale dielettrico uniforme e dividendo per la distanza d tra le armature medesime, possiamo quindi ricavare, ricordando che $C_0/\varepsilon_0 \approx A/d$ e $U(t) \approx E(t)/d$, l'espressione finale della corrente sul condensatore sottoposto ad una tensione $U(t)$:

$$I(t) = \frac{C_0\sigma}{\varepsilon_0}U(t) + \frac{\partial}{\partial t}C_0[\varepsilon_\infty U(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty U(t-\tau) \left(-\frac{d\phi(\tau)}{du}\right) d\tau]$$

$$I(t) = I_{cond}(t) + I_p(t) = \frac{C_0\sigma}{\varepsilon_0}U(t) + \frac{\partial}{\partial t}C_0[\varepsilon_\infty U(t) + \int_0^\infty U(t-\tau)f(\tau)d\tau]$$

Con il termine $(C_0\sigma)/\varepsilon_0 = G_0$ che determina la corrente di conduzione (I_{cond}) ed $f(\tau) = -\frac{d\phi(\tau)}{du}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ è la risposta di corrente di polarizzazione osservabile del materiale ($P_{slow}(t)$) con capacità a vuoto di 1F e sottoposto ad un gradino di tensione unitario per $t=0$ (in alcuni testi [4-5-9] è indicata con $f_s(t)$ mentre con $f(t)$ si indica la risposta di polarizzazione complessiva: osservabile ed istantanea).

Attraverso l'utilizzo della trasformata di Fourier si ottiene la corrente nel dominio della frequenza:

$$I(\omega) = \frac{C_0\sigma}{\varepsilon_0}U(\omega) + j\omega C_0\varepsilon(\omega)U(\omega)$$

$$I(\omega) = \frac{C_0\sigma}{\varepsilon_0}U(\omega) + j\omega C_0[\varepsilon_\infty U(\omega) + f(\omega)(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)U(\omega)]$$

$$\varepsilon(\omega) = [\varepsilon_\infty + f(\omega)(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)]$$

dove $\varepsilon(\omega)$ indica la permittività dielettrica relativa.

La corrente di polarizzazione ($I_p(t) = \frac{\partial}{\partial t}C_0[\varepsilon_\infty U(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty U(t-\tau)f(\tau)d\tau]$) può essere scomposta in due fattori:

- il primo è costituito dalla corrente capacitiva $i_c(t)$ (*capacitive current*) in quadratura con la tensione:

$$i_c(t) = C_0 \frac{\partial \varepsilon_\infty U(t)}{\partial t}$$

$$i_c(\omega) = j\omega C_0 \varepsilon_\infty U(\omega)$$

- il secondo dalla corrente di assorbimento $i_a(t)$ (*absorption current* [8]), a sua volta costituita da una parte, $i_{aq}(\omega)$, in quadratura con la tensione, ed una parte, $i_{ap}(\omega)$, in fase con essa (dovuta alle perdite dielettriche):

$$i_a(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty U(t-\tau)f(\tau)d\tau$$

$$i_a(\omega) = j\omega C_0 U(\omega) \varepsilon_a(\omega) = j\omega C_0 U(\omega) [\varepsilon_a'(\omega) - j\varepsilon_a''(\omega)] = j\omega C_0 U(\omega) f(\omega) (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$$

$$i_{aq}(\omega) = j\omega C_0 U(\omega) \varepsilon_a'(\omega)$$

$$i_{ap}(\omega) = \omega C_0 U(\omega) \varepsilon_a''(\omega)$$

$$\varepsilon_a(\omega) = [\varepsilon_a'(\omega) - j\varepsilon_a''(\omega)] = f(\omega)$$

$$\varepsilon_a(\omega) = \varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty$$

$$\varepsilon_a'(\omega) = \operatorname{Re}\{\varepsilon(\omega)\} - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty f(t) \cos(\omega t) dt$$

$$\varepsilon_a''(\omega) = -\operatorname{Im}\{\varepsilon(\omega)\} = \int_0^\infty f(t) \sin(\omega t) dt$$

3 - Modelli dielettrici

Se consideriamo di applicare ad un materiale dielettrico polare un gradino di tensione, di mantenerlo per un tempo indefinito (cosicché il fenomeno di polarizzazione possa considerarsi completato), ed, al tempo $t=0$, di rimuoverlo, allora, in accordo con le precedenti osservazioni, si ricava [6]:

$$\phi(t) = -\frac{1}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} \frac{d\Phi(t)}{dt} = \frac{P(t)}{P_0}$$

Per inciso, se siamo nella fattispecie di un dielettrico definito secondo l'approccio di Debye [7] allora:

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau_D}}$$

dunque

$$\phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_D}}$$

Dove τ_D è chiamato tempo di rilassamento ed è caratteristico del materiale.

L'ammettenza di un condensatore nel dominio della frequenza $Y(\omega)$, rispetto a quello che abbiamo detto finora e considerando una resistenza infinita, può essere espressa come segue:

$$Y(\omega) = j\omega C(\omega) = j\omega C_0 \varepsilon(\omega) = j\omega C_0 (\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega))$$

Dove vale l'espressione:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = L\left[-\frac{d\phi(t)}{dt}\right]$$

e ε_∞ e ε_s come già accennato, rappresentano i limiti della permittività dielettrica relativa ($\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$), rispettivamente a basse ed ad alte frequenze, L rappresenta la trasformazione di Fourier/Laplace:

$$L[fun(t)] = \int_0^\infty fun(t) e^{-j\omega t} dt$$

Nel caso di un dielettrico di tipo Debye (Fig. 1), applicando la formula summenzionata si ricava:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\omega\tau_D}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_D}$$

dove si ritrova, coerentemente alla formulazione data nel tempo, il tempo di rilassamento $\tau = \tau_D$.

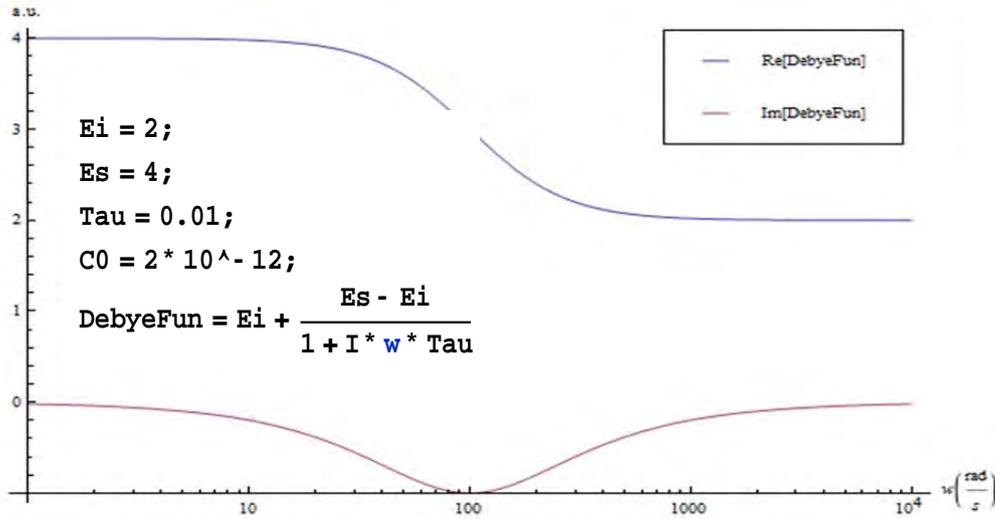


Fig. 1 - Parte reale (blu, $\varepsilon'(\omega)$) e parte immaginaria (violetto, $-\varepsilon''(\omega)$) della costante dielettrica complessa per un dielettrico tipo Debye ($\varepsilon_{\infty}=2$, $\varepsilon_s=4$, $C_0=2\text{pF}$, $\tau_m=0.01\text{s}$).

Stante queste definizioni c'è da considerare che, a differenza di quanto descritto in un dielettrico tipo Debye, i risultati sperimentali delle misurazioni relative alla costante dielettrica complessa $\varepsilon^*(\omega)$ manifestano comportamenti distanti da quello ideale. In aggiunta a ciò c'è da considerare che alcuni materiali presentano più fenomeni di rilassamento/polarizzazione alle varie frequenze: ciascuno derivato da particolari caratteristiche della struttura del materiale stesso che tuttavia spesso si manifestano in diverse regioni dello spettro frequenziale della permittività (Fig. 2), ovvero sono caratterizzati da tempi di rilassamento ben distinti (Fig. 3).

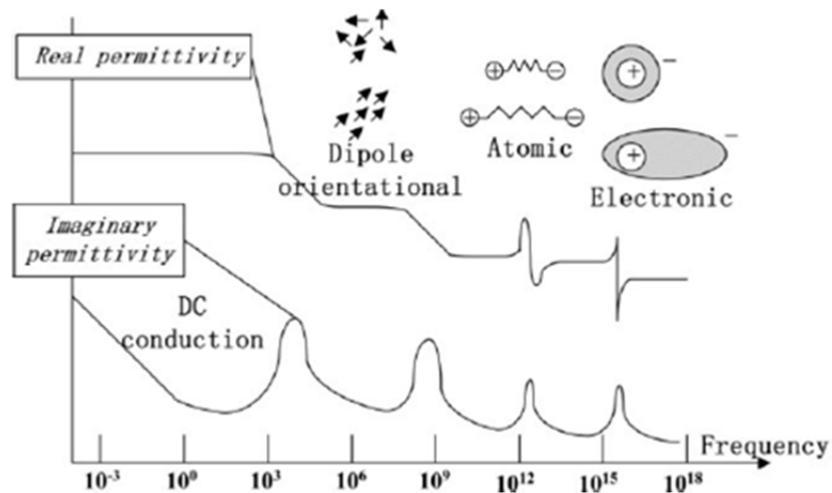


Fig. 2 - Schematizzazione [11] dello spettro frequenziale della permittività dielettrica $\varepsilon^*(\omega)$ di un materiale generico. Si può apprezzare la scala relativa dei vari fenomeni di polarizzazione. Nella figura si distinguono: la polarizzazione elettronica (relativa cioè all'instaurarsi di un momento di dipolo a livello atomico causato dal campo elettrico esterno), la polarizzazione atomica (dovuta al formarsi di un momento di dipolo tra due atomi legati da legami covalenti polari a causa del campo esterno) e la polarizzazione orientazionale (dovuta all'allineamento delle eventuali molecole polari in funzione del campo elettrico esterno).

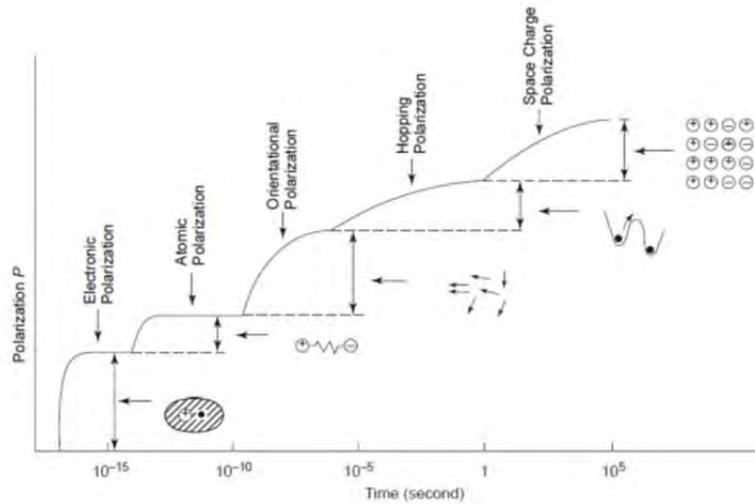


Fig. 3 - Schematizzazione [10] dell'andamento temporale della polarizzazione di un materiale generico sottoposto ad un gradino di tensione. Si può apprezzare la scala temporale relativa ai vari fenomeni di polarizzazione. Nella figura si distinguono oltre alle tipologie menzionate in Fig.2: la polarizzazione hopping (dovuta al salto di una carica localizzata interna al dielettrico [elettroni-lacune, ioni-vacancies] da una posizione a quella immediatamente prossima, creando così un momento di dipolo) e la polarizzazione dovuta al carica spaziale (all'interfaccia tra diversi materiali od interna al dielettrico) provocando così una perturbazione nel campo elettrico

In seguito a misure sperimentali condotte su vari materiali, sono state via via introdotte delle funzioni semiempiriche che descrivono il comportamento frequenziale della permittività dielettrica relativa $\varepsilon^*(\omega)$.

K. S. Cole e R. H. Cole [12] hanno proposto una funzione del tipo:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_{c-c})^{1-\alpha}} \quad 0 \leq \alpha < 1$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau_{c-c})^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_{c-c})^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{c-c})^{2(1-\alpha)}}$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau_{c-c})^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_{c-c})^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{c-c})^{2(1-\alpha)}}$$

Dove τ_{c-c} è il tempo di rilassamento della distribuzione di Cole-Cole che degenera in una caratteristica di Debye per $\alpha=0$.

D. W. Davidson e R. H. Cole [13] hanno usato la formulazione:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_{d-c})^\beta} \quad 0 < \beta \leq 1$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) [\cos(\vartheta)]^\beta \cos(\vartheta\beta)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) [\cos(\vartheta)]^\beta \sin(\vartheta\beta)$$

$$\tan(\vartheta) = \omega\tau_{d-c}$$

Dove τ_{d-c} è il tempo di rilassamento della distribuzione di Davidson-Cole che chiaramente diventa una caratteristica di Debye per $\beta=1$.

Dalle precedenti formulazioni S. Havriliak e S. Negami [14] nel loro studio sul rilassamento α di alcuni polimeri (rilassamento che corrisponde alla transizione allo stato di transizione vetroso dei polimeri), avendo trovato un buon accordo con una distribuzione Cole-Cole alle basse frequenze ed una buona corrispondenza con una distribuzione di Davidson-Cole alle alte frequenze, hanno coniato una nuova espressione per la permittività dielettrica:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (j\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha})^{\beta}} \quad 0 \leq \alpha < 1 \quad 0 < \beta \leq 1$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{1}{\beta/2} (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos(\beta\theta)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\beta/2} (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \sin(\beta\theta)$$

$$r = \left[1 + (\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2$$

$$\theta = \arctan \left(\frac{(\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right)$$

Dove τ_{H-N} è il tempo di rilassamento della distribuzione di Havriliak-Negami che chiaramente diventa una caratteristica di Debye per $\alpha=0$ e $\beta=1$, una Davidson-Cole per $\alpha=0$ ed una Cole Cole per $\beta=1$.

Dalla Fig. 4 si nota molto bene come le distribuzioni fin qui introdotte hanno un profilo meno netto rispetto alla distribuzione di Debye, ovvero sono più diffuse in frequenza. Inoltre si può notare come il parametro tempo di rilassamento non costituisce un punto di simmetria per la parte immaginaria delle distribuzioni di Havriliak-Negami (se $\beta \neq 1$) e di Cole-Davidson come invece accade per quelle di Cole-Cole e di Debye.

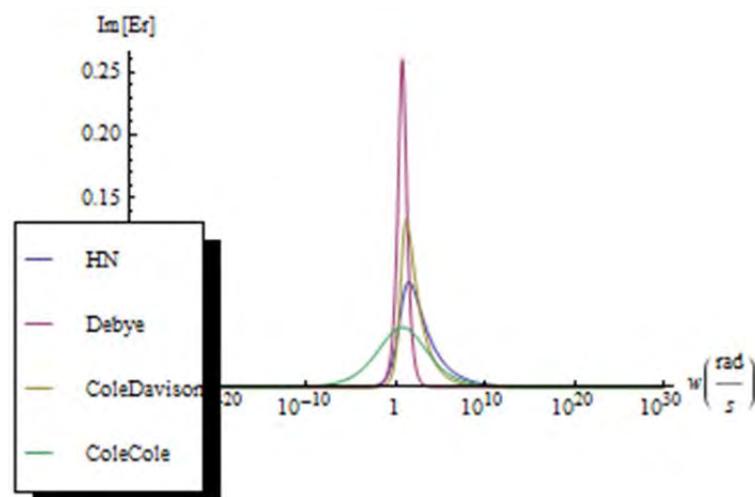


Fig. 4 - Confronto della parte immaginaria delle distribuzioni di Debye, Cole-Cole, Havriliak-Negami, Davidson-Cole ($\varepsilon_{\infty} = 3.12$, $\varepsilon_s = 3.64$, $C_0 = 1F$, $\tau = \tau_{c-c} = \tau_{d-c} = \tau_{H-N} = 0.2s$, $\alpha = 0.77$, $\beta = 0.29$)

4 - Tecniche di spettroscopia dielettrica

Le tecniche di spettroscopia dielettrica si dividono in due grandi tipologie: i metodi nel dominio del tempo (*time-domain techniques*) e quelli nel dominio della frequenza (*frequency domain techniques*). Benché, matematicamente parlando i due approcci siano equivalenti, le differenze pratiche risiedono nella capacità dei metodi nel dominio del tempo di investigare il comportamento a bassa frequenza (10^{-4} -10 Hz) ed in quella dei metodi nel dominio della frequenza di spingersi nelle regioni dello spettro a più alta frequenza (10^{-1} - 10^6 Hz) [15].

I metodi nel dominio della frequenza si basano o su di una architettura a ponte, eventualmente con annesso un trasformatore a rapporto variabile (che, evitando l'uso di uno dei due rami del ponte, rende così la misura più accurata), o su di una architettura basata su di un analizzatore di frequenza (frequency response analyzer, [11]) che consente una più ampia escursione in frequenza rispetto alla configurazione a ponte. Entrambe queste tipologie sono riportate in fig. 5.

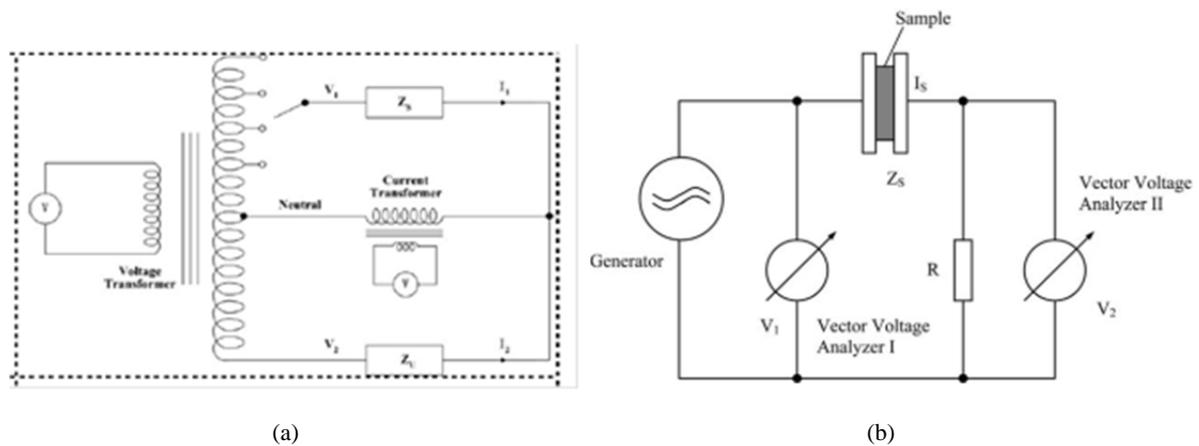


Fig. 5 - Nella configurazione a ponte con trasformatore (a) viene variato il rapporto di trasformazione e l'impedenza Z_s al fine di annullare la corrente sul conduttore neutro (neutral). Nella figura (b) è mostrato invece l'utilizzo di un analizzatore di tensione vettoriale per la determinazione della tensione di ingresso e di uscita e dunque della impedenza del campione per ogni valore di frequenza.

I tradizionali metodi nel dominio del tempo si caratterizzano invece per una configurazione del tipo di fig. 6 dove il campione di materiale viene sottoposto ad un gradino di tensione di ampiezza U_0 (od equivalentemente, una volta carico, viene cortocircuitato).

La derivante corrente di polarizzazione (o di depolarizzazione) viene poi letta attraverso un elettrometro che monitora la corrente passante su di una resistenza di shunt scelta, compatibilmente con la sensibilità dell'elettrometro, la più piccola possibile.

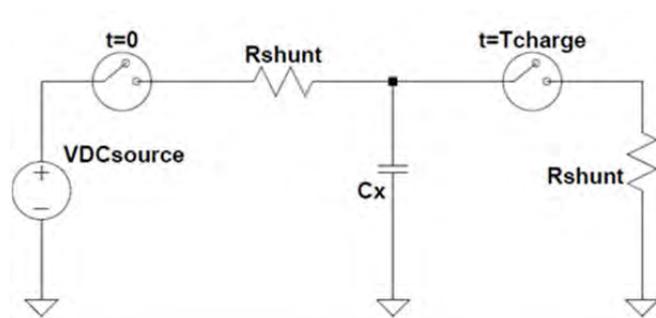


Fig. 6 - Tipico setup di misura nel dominio del tempo. In questa configurazione, applicando o meno una sorgente di tensione costante (VDCsource), è possibile sia misurare le correnti di polarizzazione ($t=0$) che quelle di depolarizzazione ($t=T_{charge}$). Generalmente nelle ripetizione dei cicli di polarizzazione (T_{charge}) e depolarizzazione (T_{dis}) si sceglie un tempo di carica 10 o più volte maggiore di quello di scarica ($T_{charge} > 10T_{dis}$), ciò al fine di evitare il fenomeno del cosiddetto "memory effect" derivante dal principio di sovrapposizione degli effetti nel caso di più cicli carica-scarica [1].

5 - Investigazione dielettrica nel dominio del tempo

Una volta acquisita la corrente di polarizzazione nel dominio del tempo, ci sono vari modi per ricondursi all'analisi della permittività dielettrica.

In primo luogo va considerato che la corrente così acquisita rappresenta, potendo trascurare la resistenza di shunt (ovvero tale che costante $C_0 R_{\text{shunt}}$ sia molto più piccola del tempo di rilassamento da osservare) ed a meno di un fattore di scala, l'andamento nel dominio del tempo della permittività dielettrica del materiale. Infatti si può scrivere:

$$I(\omega) = Y(\omega)U(\omega) = G_0U(\omega) + j\omega C_0\varepsilon(\omega)U(\omega) = \frac{G_0U_0}{j\omega} + \varepsilon(\omega)C_0U_0$$

$$I(\omega) = \frac{G_0U_0}{j\omega} + C_0U_0[\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)]$$

Dunque un primo approccio può essere quello di calcolare la trasformata di Fourier della corrente misurata, ottenendo così l'andamento frequenziale della permittività dielettrica relativa $\varepsilon(\omega)$, del fattore di perdita $\tan\delta = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$ e della conduttanza G_0 del materiale.

Infatti, considerato il contributo dovuto alla conducibilità, la parte reale ed immaginaria della permittività dielettrica si scrive:

$$[\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)] = \frac{1}{C_0U_0} \left(I(\omega) - \frac{G_0U_0}{j\omega} \right)$$

dato che:

$$I(\omega) = I_a(\omega) + I_c(\omega) + I_{\text{cond}}(\omega)$$

$$I_c(\omega) = C_0 \varepsilon_\infty U_0$$

$$I_{\text{cond}}(\omega) = G_0/(j\omega)$$

dove la corrente totale $I(\omega) = I_a(\omega) + I_c(\omega) + I_{\text{cond}}(\omega)$ è composta dalla corrente di assorbimento del dielettrico $I_a(\omega)$ la corrente capacitiva $I_c(\omega) = C_0 \varepsilon_\infty U_0$ e la corrente dovuta alla resistività non infinita del materiale $I_{\text{cond}}(\omega) = G_0/(j\omega)$, immantinente segue:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{1}{C_0U_0} \text{Re}[I(\omega)] = \frac{1}{C_0U_0} \text{Re}[I(\omega)] + \varepsilon_\infty$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{1}{C_0U_0} [\text{Im}[I(\omega)] - I_{\text{cond}}(\omega)] = -\frac{1}{C_0U_0} \{ \text{Im}[I_a(\omega)] - I_{\text{cond}}(\omega) \}$$

Dunque $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ rendono conto della sola corrente di polarizzazione del dielettrico (sia capacitiva che di assorbimento). Si noti che, contrariamente alle assunzioni del documento presente, in alcuni articoli [17] [18] si considera $\varepsilon(\omega)$ comprensiva delle perdite di conducibilità ($I(\omega) = C_0 U_0 (\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega))$) mentre la somma delle corrente capacitiva e di assorbimento $I_a(t) + I_c(t)$ è definita la parte reversibile (*reversible part*) della corrente totale $I(t)$ perché presente sia nella carica e nella scarica del materiale dielettrico.

Una volta determinato l'andamento frequenziale di $\varepsilon^*(\omega)$ può essere adottato un modello o la sommatoria di più modelli di permittività con andamento frequenziale di tipo Havriliak-Negami (tale cioè da essere il più generico fra quelli qui esposti) stimandone i parametri significativi ($\alpha \beta \tau_{\text{H-N}}$) che meglio rappresentano l'oggettività dei dati (la sommatoria deriva dall'assunzione di validità del principio di sovrapposizione degli effetti [26]).

Un simile approccio può essere adottato anche nel dominio del tempo. Tuttavia va considerato che non esistono formule analitiche che descrivono l'andamento temporale della permittività $\varepsilon(t)$ e quindi della corrente di polarizzazione/depolarizzazione per un dielettrico descritto dalla caratteristica di Havriliak-Negami. Tuttavia in letteratura [8] si trovano tali andamenti in forma chiusa per permittività dielettriche

descritte da andamenti frequenziali tipo Debye ($\varepsilon_D(t)$) e tipo Davidson-Cole ($\varepsilon_{D-C}(t)$), rispettivamente espresse dalle seguenti formule:

$$\varepsilon_D(t) = \varepsilon_\infty \delta(t) + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_D} e^{-\frac{t}{\tau_D}}$$

$$\varepsilon_{D-C}(t) = \varepsilon_\infty \delta(t) + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_{D-C} \Gamma(\beta)} \left(\frac{t}{\tau_{D-C}} \right)^{\beta-1} e^{-\frac{t}{\tau_{D-C}}}$$

che possono perciò essere usati per tentare un fitting della risposta al gradino del sistema dielettrico in esame al fine di stimarne la corrispondenza al modello scelto ($\delta(t)$ delta di Dirac).

Un'altra modalità di analizzare la risposta nel tempo di un sistema dielettrico fa riferimento alla stima della distribuzione continua dei tempi di rilassamento [6] [8] [18] [19].

Secondo questo approccio la permittività dielettrica si lega alla distribuzione dei tempi di rilassamento $G(\tau)$ (per esempio dovuta alle varie frazioni dipolari componenti le macromolecole di un polimero) come segue:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{G(\tau)/\tau}{1 + j\omega\tau} d\tau$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)/\tau}{1 + (\omega\tau)^2} d\tau$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega G(\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} d\tau$$

Dove $G(\tau)$ soddisfa la proprietà di normalizzazione:

$$\int_0^\infty \frac{G(\tau)}{\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(e^{\ln \tau})}{e^{\ln \tau}} d \ln \tau = 1$$

Si può interpretare quindi come, in questo modello, $(G(\tau)/\tau)d\tau$ rappresenti la frazione di contributi dielettrici aventi tempo di rilassamento compreso tra τ e $\tau+d\tau$ [8] [31].

La relazione che lega la distribuzione dei tempi rilassamento alla corrente misurata nel dominio del tempo può essere esplicitata partendo dalla funzione di rilassamento/decadimento di polarizzazione $\phi(t)$ (da ora in avanti decay function) siccome:

$$\phi(t) = \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad \rightarrow \quad \phi(0) = 1$$

$$-\frac{d\phi(t)}{dt} = \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{\tau^2} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

Allora, (con sostituzione dei nomi delle variabili di convoluzione), segue che:

$$I(t) = I_{cond}(t) + I_p(t) = I_{cond}(t) + C_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial U(t)}{\partial t} + C_0 \int_0^\infty \frac{\partial U(t-\tau)}{\partial t} f(\tau) d\tau$$

$$I(t) = G_0 U(t) + C_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial U(t)}{\partial t} + C_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\partial U(t-v)}{\partial t} \left(\int_0^\infty \frac{G(\tau)}{\tau^2} e^{-\frac{v}{\tau}} d\tau \right) dv$$

Che nel caso di gradino di tensione con ampiezza U_0 si semplifica in:

$$I(t) = G_0 U_0 + C_0 \varepsilon_\infty \delta(t) U_0 + U_0 C_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \delta(t - \nu) \left(\int_0^\infty \frac{G(\tau)}{\tau^2} e^{-\frac{\nu}{\tau}} d\tau \right) d\nu$$

$$I(t) = G_0 U_0 + C_0 \varepsilon_\infty \delta(t) U_0 + U_0 C_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(\int_0^\infty \frac{G(\tau)}{\tau^2} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \right)$$

Da questa espressione ($\delta(t)$ funzione delta di Dirac) risulta che, anche in presenza di un gradino ideale di tensione (tempo di salita trascurabile), il problema di determinare la distribuzione dei tempi di rilassamento dalla corrente di polarizzazione $I_p(t)$ si configura come un problema mal posto (ill-posed problem) riconducibile (sotto l'ipotesi di conoscere la conduttanza G_0 , e di eccitare il sistema con un gradino di tensione) ad una equazione lineare di Fredholm di prima specie [21]:

$$\int_a^b K(t, \tau) f(\tau) d\tau = h(t) = I_p(t) \quad a \leq t \leq b$$

Dove $K(t, \tau)$ è il *kernel* della trasformazione ed è noto e specifico per ogni fattispecie, $h(t)$ sono valori conosciuti (in questo caso la corrente $I_p(t)$) mentre $f(\tau)$ è l'incognita del problema. In letteratura [20][21][22] ci sono molte dimostrazioni ed esempi che mostrano come questa inversione sia molto sensibile al rumore sovrapposto a $h(t)$.

La prima fase risolutiva di questo problema è la discretizzazione dello stesso (nella pratica ciò è connesso al campionamento di $I(t)$) che viene effettuata mediante metodi di quadratura riconducendo l'espressione di Fredholm ad una forma matriciale $A_{M \times N} f_{N \times 1} = g_{M \times 1}$ tale che:

$$a_{m,n} = w_n K(t_m, \tau_n)$$

$$I_p(t) = \int_a^b K(t, \tau) f(\tau) d\tau \rightarrow I_p(t_m) = \sum_{n=1}^N w_n K(t_m, \tau_n) f(\tau_n) \quad \text{con } m = 1 \dots M \text{ e } M \geq N$$

dove t_m è l' m -esimo tempo di campionamento della corrente di polarizzazione $I_p(t)$, e w_n è il peso specifico del metodo di quadratura mentre τ_n è l' n -esimo campione derivante dalla discretizzazione nel dominio dei tempi di rilassamento. Se adottassimo il metodo di quadratura *mid-point* avremo [21]:

$$w_n = \frac{b-a}{N} \quad \tau_n = a + \left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{b-a}{N}$$

che nel nostro caso si tradurrebbe in:

$$I_p(t_m) = \frac{b-a}{N} \sum_{n=1}^N \frac{e^{-\frac{t_m}{a + \left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{b-a}{N}}}}{\left(a + \left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{b-a}{N}\right)^2} G\left(a + \left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{b-a}{N}\right) \quad \text{con } m = 1 \dots M$$

$$a_{m,n} = w_n K(t_m, \tau_n) = \frac{b-a}{N} \frac{e^{-\frac{t_m}{a + \left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{b-a}{N}}}}{\left(a + \left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{b-a}{N}\right)^2}$$

dove $G(t)$ rappresenta la distribuzione dei tempi di rilassamento mentre $K(t, \tau) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau^2}$ il kernel dell'espressione di Fredholm di prima specie che la lega alla corrente di polarizzazione $I_p(t)$.

Una discretizzazione alternativa (prossima alla quadratura trapezoidale) del problema di Fredholm di prima specie, viene presentato da V. Kontogiorgos ed altri in [23] e con forma analoga in [24], per cui semplicemente:

$$I_p(t_m) = \sum_{n=1}^M \frac{e^{-\frac{t_m}{\tau_n}}}{\tau_n} G(\tau_n) \quad \text{con } m = 1..M \text{ posto } N=M$$

Quale che sia il metodo di quadratura, una volta che si è proceduto alla discretizzazione del problema, è necessario computare in modo robusto l'inversione, cioè in modo tale da ridurre al minimo l'influenza dell'errori di quadratura e di campionamento di $I_p(t_m)$, sulla stima del vettore $G(\tau_n)$.

Una metodologia classica è quella proposta da Tikhonov [21] [25] che indica la come la soluzione $G(\tau_n)$ sia determinata da:

$$G_\lambda(\tau_n) = \arg \min \left\{ \|AG(\tau_n) - I_p(t_m)\|_2^2 + \lambda^2 \|L[G(\tau_n) - G^*(\tau_n)]\|_2^2 \right\}$$

dove L è una matrice P×N (P≤N≤M) che determina la natura della regolarizzazione (*side constrain*) e λ è il parametro di regolarizzazione (*regularization parameter*) che fissa l'entità della regolarizzazione. Entrambi questi fattori determinano la sensibilità della soluzione alle perturbazioni di A e $I_p(t_m)$ [21].

Ci sono vari metodi per la scelta del parametro di regolarizzazione λ. Una prima classificazione si basa sulla conoscenza o meno di una stima della norma dell'errore $\|e(t_m)\|_2^2$ sovrapposto a $I_p(t_m)$ e che, per inciso, deve essere *unbiased* [21] nell'ipotesi di validità del metodo di Tikhonov (quindi la corrente di conduzione potrebbe essere un problema in quanto sovrapposta alla polarizzazione del dielettrico).

Un metodo che si basa sulla conoscenza della norma dell'errore $e(t_m)$ è il metodo del principio di discrepanza (*discrepancy principle*) per il quale si stima λ tale che:

$$\|AG_\lambda(\tau_n) - I_p(t_m)\|_2^2 = \|e(t_m)\|_2^2$$

Altri metodi che non si basano sulla conoscenza a priori della norma dell'errore sono il metodo della curva ad L (*L-curve Method*) che si basa sulla determinazione del punto di massima curvatura della curva luogo dei punti:

$$\left(\text{Log}(\|Ax_\lambda - b\|_2), \text{Log}(\|Lx_\lambda\|_2) \right)$$

Che, come si evince dal nome, per problemi mal posti presenta un tipico andamento ad L (vedi fig.7) evidenziando, al variare del parametro di regolarizzazione λ, sia l'impatto dell'errore di perturbazione $\|e(t_m)\|_2^2$ (*perturbation error*) che incide particolarmente sulla norma $\|LG(\tau_n)\|_2$ della soluzione regolarizzata (parte verticale della forma ad L) sia l'influenza dell'errore di regolarizzazione (*regularization error*) introdotto (parte orizzontale della forma ad L) dal metodo di Tikhonov (od equivalentemente da un altro metodo) sulla norma $\|AG_\lambda(\tau_n) - I_p(t_m)\|_2$ [21].

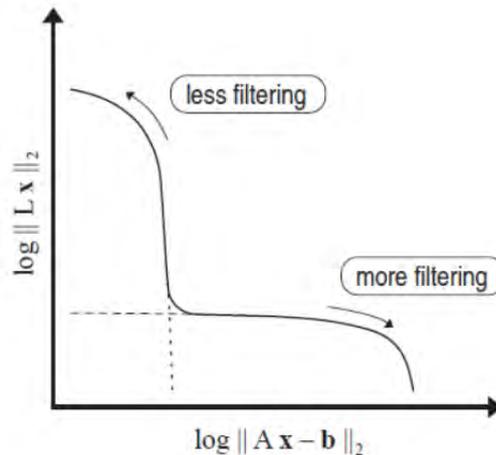


Fig.7 - Grafico della *L-curve* al varare del parametro λ

Come già accennato, solo per dielettrici tipo Debye o tipo Davidson-Cole è possibile avere in forma chiusa la formula della risposta di corrente ad un gradino di tensione. Tuttavia nel tempo si sono evoluti dei sistemi numerici per l'inversione della trasformata di Laplace [27] [28] [29] [30]. Un problema, quello dell'inversione numerica, ancora una volta mal condizionato.

In [26] Abate e Valkó descrivono un'applicazione del metodo di Talbot (*Fixed Talbot*) per l'antitrasformata di Laplace

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_B F(s)e^{st} ds$$

in cui il contorno B definito nell'integrale di Bromwich (una linea verticale in $s=r+jy$ con $-\infty < y < +\infty$ ed r fisso tale per cui ogni singolarità di $F(s)$ abbia parte reale inferiore ad r) viene deformato in un cammino del tipo:

$$s(\theta) = r\theta(\cot(\theta) + i) \quad -\pi < \theta < +\pi$$

Tale per cui nessuna singolarità di $F(s)$ sia attraversata dal nuovo cammino. Con questa modifica e l'approssimazione dell'integrale con il metodo dei trapezi si ottiene [30]:

$$f(t) \approx \frac{2}{5t} \sum_{k=0}^{M-1} \text{Re} \left[\gamma_k F\left(\frac{\delta_k}{t}\right) \right], \quad t > 0$$

$$\delta_k = \delta_0 \theta_k (\cot(\theta_k) + i), \quad \delta_0 = \frac{2M}{5}, \quad 0 < k < M$$

$$\gamma_k = \frac{e^{\delta_0}}{2}$$

$$\gamma_k = \left\{ 1 + i\theta_k \left[1 + \cot(\theta_k)^2 \right] - i\cot(\theta_k) \right\} e^{\delta_k}, \quad 0 < k < M$$

In questa formulazione l'unico parametro in ingresso è M che determina l'errore di inversione. Gli autori presentano inoltre una implementazione del metodo in Mathematica. In particolare l'uso di tale ambiente software con precisione numerica arbitraria è da ricondursi al tentativo di ridurre l'apporto dell'errore di troncamento, settando il numero di cifre significative dell'aritmetica interna pari ad M .

Una sua implementazione in Matlab è stata compiuta valutando l'errore relativo su di una funzione di permittività di tipo Davidson-Cole di cui si conosce l'antitrasformata. I risultati sono mostrati in Tab. 1 e Fig. 8 per vari valori del parametro β . Si nota che tanto più il modello Davidson Cole si avvicina a quello di Debye, tanto minore è l'errore commesso dalla inversione che tuttavia rimane inferiore al 0.6% in MATLAB per $\beta = 0.2$.

Dalla Fig. 8 si nota inoltre come la corrente monitorata assuma un range molto ampio di valori (9 ordini di grandezza: dai nA agli aA). Anche prevedendo una sufficiente ampiezza del gradino di tensione, la misura sarà possibile in pratica misurazione solo su di un ristretto intervallo di valori di corrente (correnti minime misurabili 100fA-1pA).

Il metodo di inversione numerica appena introdotto è stato poi utilizzato per la simulazione di dielettrici di tipo Havriliak-Negami con i parametri α e β compresi tra 0 ed 1 con passo di 0.25. I risultati ottenuti sono presentati per il dominio del tempo in Fig. 9, mentre per il dominio della frequenza: in Fig.10 sono riportati i comportamenti ideali, in Fig. 11 quelli derivati dalla FFT della risposta di corrente nel tempo calcolata tramite il *Fixed Talbot Method* ed in fig.11 un confronto tra lo spettro teorico e quello numerico per $\tau_{H-N}=0.2$, $\epsilon_i=1$, $\epsilon_s=2$, $\alpha=0.5$ e $\beta=0.5$.

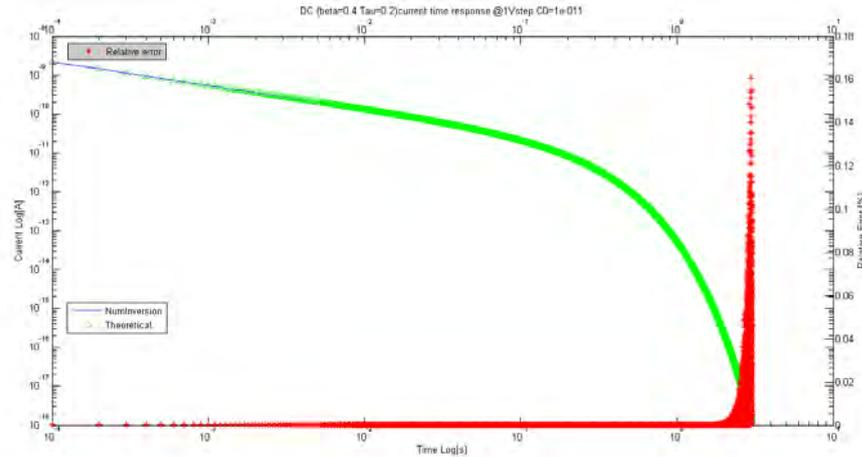


Fig. 8 - Comparazione delle risposta in corrente teorica (triangoli verdi) e invertita numericamente (linea blu) ad un gradino di tensione di 1V su di un condensatore di capacità in vuoto (C0) di 10pF, costante di rilassamento $\tau_{c-d}=0.2$, $\beta=0.4$, $\epsilon_i=1$, $\epsilon_s=2$ monitorato per un tempo di 3 secondi. Errore relativo percentuale (asterischi rossi) compiuto nell'inversione.

Tab. 1 - Errore relativo commesso nella inversione numerica di Laplace col *Fixed Talbot method* di un modello dielettrico tipo Davidson-Cole al variare del parametro β ($M=32$).
Simulazioni in MATLAB e Mathematica

ϵ_s	ϵ_i	C_0	T_{D-C}	β	M	Errore Medio MATLAB	Errore Massimo MATLAB	Errore Medio Mathematica	Errore Massimo Mathematica
2	1,00E+00	1,00E-11	0,2	0,2	32	0,013051072	0,619001428	0.0193125	0.867899
2	1,00E+00	1,00E-11	0,2	0,4	32	0,003552287	0,160419758	0.00519574	0.240439
2	1,00E+00	1,00E-11	0,2	0,6	32	0,001335803	0,058915405	0.00194128	0.0897066
2	1,00E+00	1,00E-11	0,2	0,8	32	0,000585343	0,0247467	0.000854866	0.0405903
2	1,00E+00	1,00E-11	0,2	1	32	0,000285441	0,012011872	0.000411897	0.0182279

Il comportamento teorico e numerico in frequenza mostra come l'entità del parametro α incida proporzionalmente sulla dispersione della caratteristica del dielettrico in frequenza (quindi anche sulla dispersione dei rilassamenti) e come invece valori di β prossimi ad 1 indichino un comportamento simmetrico rispetto alla frequenza $1/2\pi\tau_{H-N}$ della permittività dielettrica (la caratteristica di Havriliak-Negami degenera in una permittività tipo Cole-Cole).

Confrontando lo spettro teorico con quello del segnale antitrasformato numericamente nel tempo per $\alpha=0.5$ e $\beta=0.5$, si nota come la corrispondenza sia ottima alle basse frequenze mentre venga meno alle alte frequenze. Questo comportamento può essere spiegato con le limitazioni imposte dal teorema del campionamento di Shannon e dal corrispondente fenomeno dell'*aliasing*. A tal proposito in Fig. 12 è mostrato il confronto fra i due spettri per $\alpha=0.25$ e $\beta=1$: in questo caso la corrispondenza è buona anche alle alte frequenze in quanto il contributo frequenziale del modello teorico è trascurabile per frequenze superiori alla frequenza di Nyquist (imposta dal campionamento del segnale nel dominio del tempo).

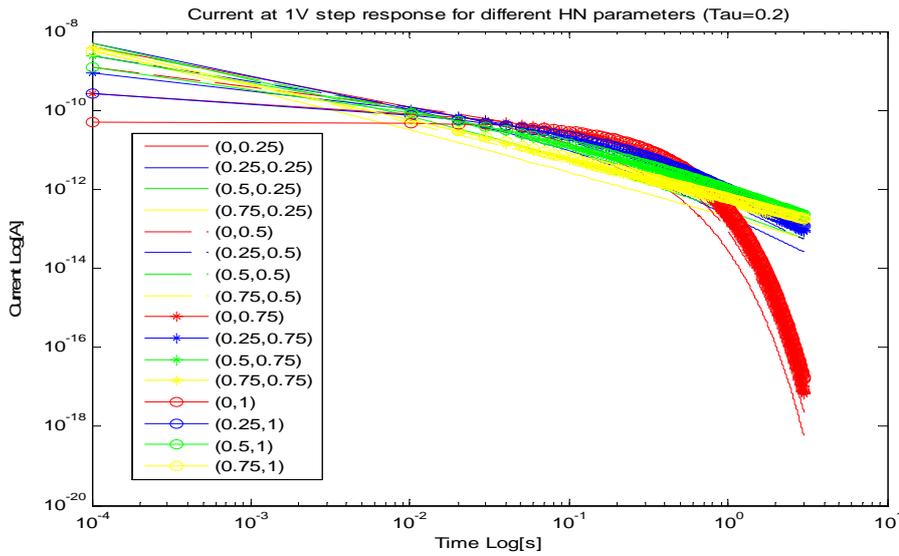


Fig. 9 - Risposta di corrente nel dominio del tempo ad un gradino di tensione di 1V su di un dielettrico tipo Havriliak-Negami capacità in vuoto (C0) di 10pF, $\tau_{H-N}=0.2$, $\epsilon_i=1$, $\epsilon_s=2$ e α e β compresi tra 0 ed 1.

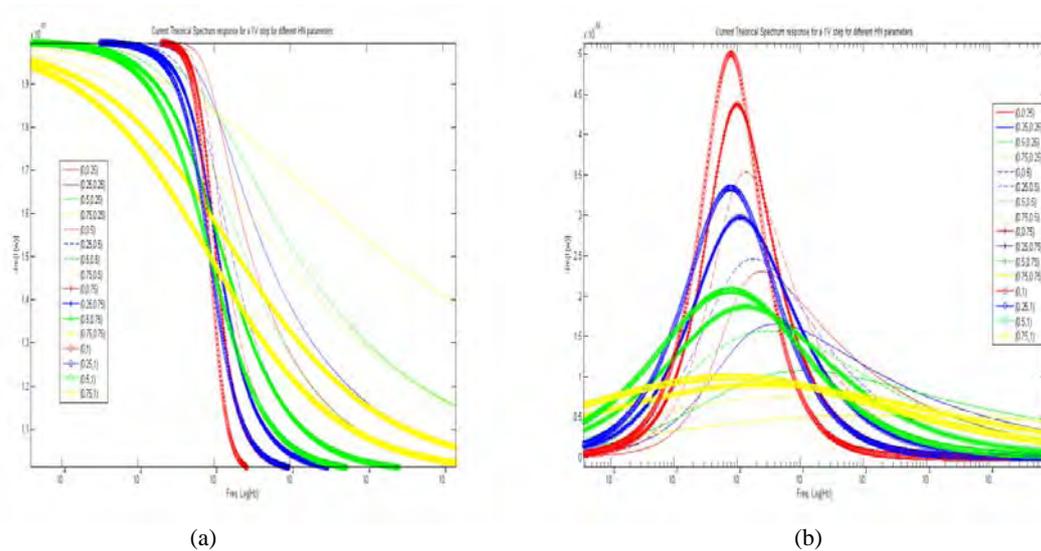


Fig. 10 - Parte reale (a) immaginaria (b) della corrente di polarizzazione dielettrica di Havriliak-Negami su di un condensatore di capacità in vuoto (C0) di 10pF, $\tau_{H-N}=0.2$, $\epsilon_i=1$, $\epsilon_s=2$ e α e β compresi tra 0 ed 1.

Un ulteriore studio è stato poi condotto sull'errore indotto dall'introduzione di una resistenza di shunt di valore elevato (Fig. 6) nella misura della corrente di polarizzazione.

L'inserimento di una resistenza di misura R_{meas} in serie al dielettrico (per es. tipo H-N) da investigare, comporta una risposta al gradino unitario di tensione che, trascurando la conducibilità del mezzo ($G_0=0$), diventa:

$$I_{meas}(\omega) = \frac{C_0 \epsilon(\omega)}{(1 + j\omega C_0 R_{meas} \epsilon(\omega))} = \frac{C_0 \epsilon(\omega)}{\left(1 + j\omega C_0 R_{meas} \left(\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (j\omega \tau_{H-N})^{1-\alpha})^\beta} \right)\right)}$$

Dalla formula si nota come la corrente misurata abbia un andamento in frequenza smussato da un filtro passa basso equivalente $\frac{1}{(j\omega C_0 R_{meas} \epsilon(\omega) + 1)}$, ovvero nel tempo la risposta dielettrica viene coperta dalla risposta del filtro equivalente che decade con costante di tempo prossima a al valore $C_0 R_{meas} \epsilon_s$.

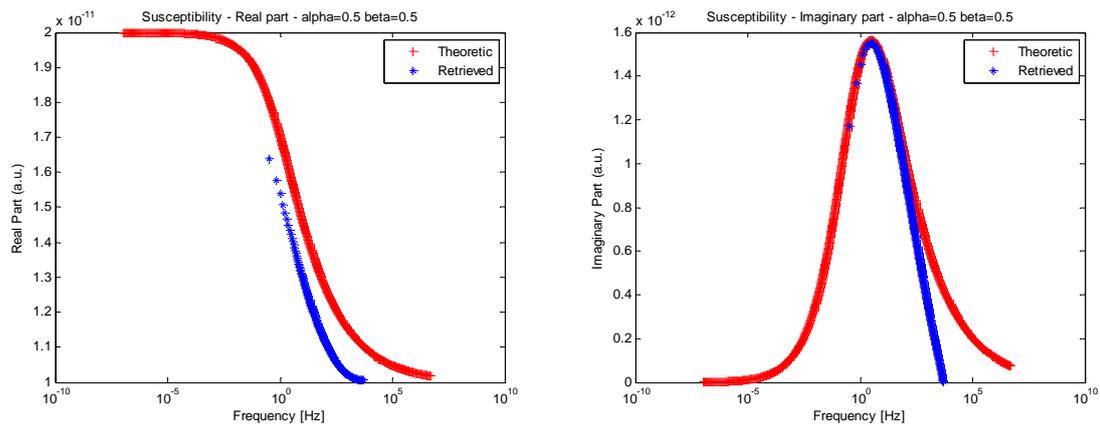


Fig. 11 - Confronto fra il modello teorico (in rosso) e quello numerico (in blu) per la parte reale (a) ed immaginaria (b) della corrente di polarizzazione dielettrica di Havriliak-Negami su di un condensatore di capacità in vuoto (C0) di 10pF, $\tau_{H-N}=0.2$, $\epsilon_i=1$, $\epsilon_s=2$ e $\alpha=0.5$ e $\beta=0.5$. La corrispondenza i due spettri è buona alle basse frequenze ma viene meno alle alte frequenze per l'insorgenza del fenomeno dell'aliasing (tempo di campionamento 1us)

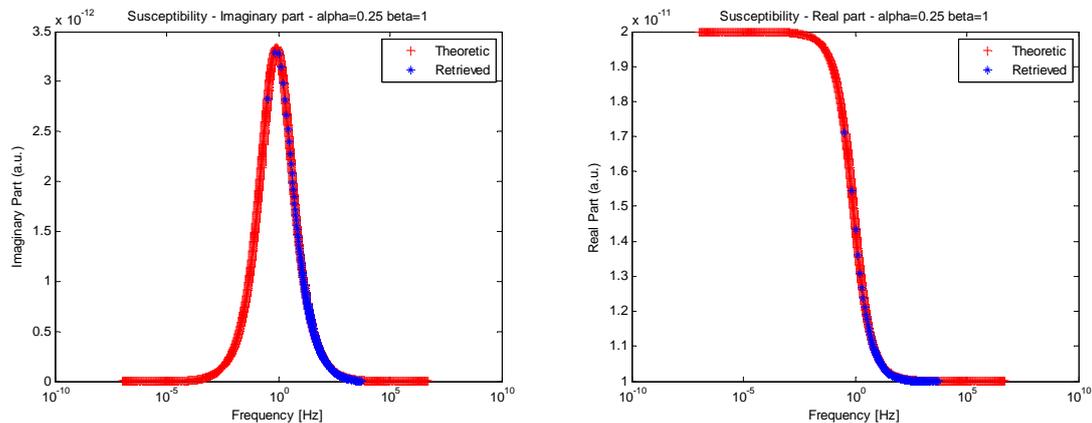


Fig.12 - Confronto fra il modello teorico (in rosso) e quello numerico (in blu) per la parte reale (a) ed immaginaria (b) della corrente di polarizzazione dielettrica di Havriliak-Negami (nella fattispecie degenerata in una Cole-Cole) su di un condensatore di capacità in vuoto (C0) di 10pF, $\tau_{H-N}=0.2$, $\epsilon_i=1$, $\epsilon_s=2$ e $\alpha=0.25$ e $\beta=1$. Si nota come la corrispondenza presente sull'intero range di frequenze sia dovuto al fatto che il modello teorico estinguono prima della frequenza di Nyquist (tempo di campionamento 1us).

Questo ragionamento viene confermato operando l'inversione numerica della $I_{meas}(\omega)$ e graficando i risultati ottenuti comparandoli con la risposta temporale al gradino unitario del solo dielettrico. Ciò viene riportato in Fig. 13 dove si nota bene quanto detto.

6 - Setup di misura e considerazioni pratiche

Alla luce di quanto fin qui illustrato, la misura della risposta di corrente di un materiale sottoposto ad un gradino di tensione può essere effettuata con una configurazione mostrata in Fig. 14. Una parte fondamentale del setup sarà l'accurata progettazione dell'architettura del convertitore corrente tensione.

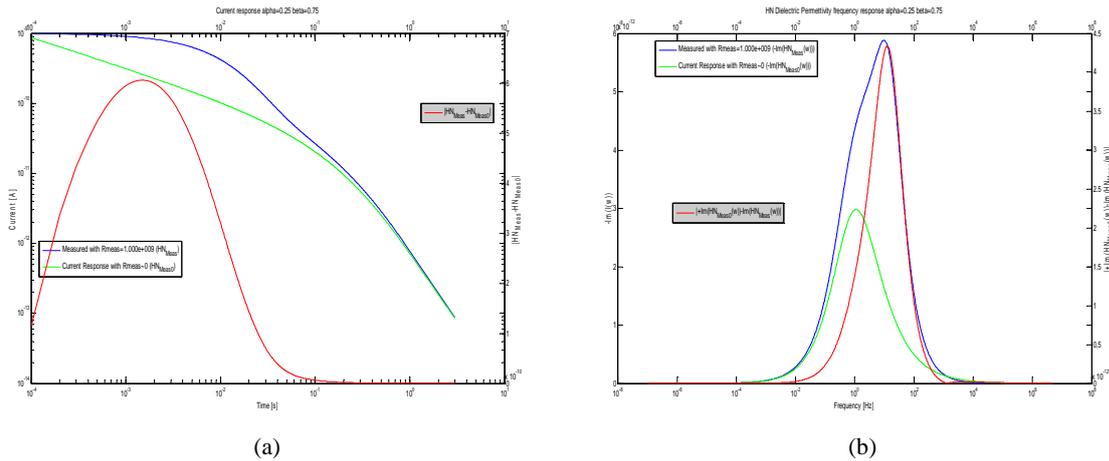


Fig. 13 - Risposta nel dominio del tempo (a) e della frequenza (parte immaginaria cambiata di segno, b) di un dielettrico tipo HN ($C_0=10\text{pF}$, $\tau_{H-N}=0.2$, $\epsilon_i=1$, $\epsilon_s=2$ e $\alpha=0.25$, $\beta=0.75$) per un setup di misura con resistenza di polarizzazione pari ad 1Gohm (blu) ed una resistenza trascurabile (verde). Nel grafico si riporta anche la differenza in valore assoluto (rosso) delle grandezze simulate nei due setup di misura.

In particolare l'amplificatore operazionale dovrà avere una bassa corrente di polarizzazione (*bias current*) al fine di, un'alta resistenza di ingresso differenziale ed una bassa capacità di ingresso (che insieme alla capacità del generatore mina la stabilità del sistema). Candidati per questo ruolo sono circuiti integrati quali INA332 (corrente di polarizzazione $0.5\text{-}1\text{pA}$, resistenza di ingresso differenziale 10^{13} ohm , capacità di ingresso 3pF) od AD549L (corrente di polarizzazione $40\text{-}60\text{fA}$, resistenza di ingresso differenziale 10^{13} ohm , capacità di ingresso 1pF). È inoltre necessaria la presenza di una capacità di feedback per limitare la banda di rumore del circuito.

Per una validazione del circuito potrebbe essere compiuta con un elettrometro da banco quale il Keithley 617 od il 6517B usati nella configurazione di Fig. 6 per la misurazione delle correnti di polarizzazione sulle resistenze di shunt.

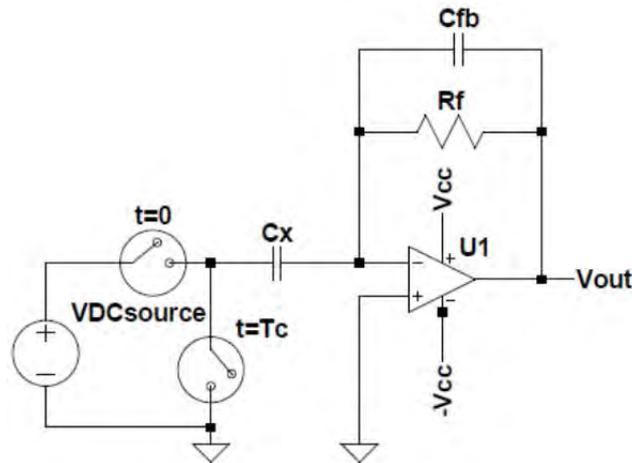


Fig. 14 - Configurazione circuitale per l'analisi della permittività dielettrica nel dominio del tempo della capacità C_x . La figura presenta un convertitore corrente tensione limitato in frequenza dalla capacità di feedback C_{fb} al fine di ridurre il contributo di rumore.

Una volta acquisita la risposta in corrente nel tempo, già attraverso la trasformazione nel dominio del tempo sarà possibile determinare i rilassamenti. Per inciso sarebbe critico valutando la sola corrente di carica in quanto composta anche dalla corrente di conduzione che diventa dominante alle basse frequenze, tuttavia la misura della corrente di scarica (che non presenta il contributo di conduzione) consente di discriminare la corrente di polarizzazione e dunque $\epsilon(\omega)$. Inoltre con metodi numerici di interpolazione potranno determinarsi N distribuzioni tipo H-N tali che:

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (j\omega\tau_i)^{1-\alpha_i})^{\beta_i}} \quad \text{con } i=1\dots N$$

Inoltre potrebbe essere possibile determinare la distribuzione dei tempi di rilassamento con metodi di regolarizzazione per i problemi mal posti.

Bibliografia

1. W.S. Zaengl, "Dielectric spectroscopy in time and frequency domain for HV Power Equipment (transformers, cables, etc.)", 12th International Symposium on High Voltage Engineering - ISH 2001, Bangalore, India, 20 - 24 August 2001.
2. K. Liedermann, E. LapEik Jr., "Study of Low-Frequency Dielectric Relaxations in Polysaccharides for Medical Applications", Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, San Francisco, October 20-23, 1996
3. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald "Impedance spectroscopy", Wiley-Interscience, Second Edition – 2005.
4. E. David, L. Lamarre, "Influence of Rise Time on Dielectric Parameters Extracted from Time Domain Spectroscopy in the Context of Generator Stator Insulation", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 12, pp. 423-428, 2005
5. A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectrics Press, 1984.
6. Y. Feldman, A. Puzenko, Y. Ryabov, "Dielectric relaxation phenomena in complex materials", Chapter 1 in "Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems: A Special Volume of Advances in Chemical Physics", Volume 133, Part A, edited by William T. Coffey and Yuri P. Kalmykov. Series editor Stuart A Rice.
7. Polar Molecules: P. Debye, New York, 1929.
8. G.G. Raju, "Dielectric in electric field", Marcel Dekker, New York, 2003.
9. E. David and L. Lamarre, "Low-Frequency Dielectric Response of Epoxy-Mica Insulated Generator Bars", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 14, No. 1; February 2007
10. K. Chi Kao, "Dielectric Phenomena in solids", Elsevier Academic Press, 2004.
11. T. Liu, J. Fothergill, S. Dodd, U. Nilsson, "Dielectric spectroscopy measurements on very low loss crosslinked polyethylene power cables", Journal of Physics: Conference Series 183 (2009)
12. K.S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9 (1941) 341-351.
13. D. W. Davidson and R. H. Cole, J. Chem. Phys., 19 (1951) 1484 – 1490
14. S. Havriliak and S. Negami, J. Polymer Sci., Part C, 14 (1966) 99-117.
15. E. Riande, R. Diaz-Calleja, "Electrical Properties of Polymers", Edited by Marcel Dekker, 2004
16. A. Helgeson, U. G. fvert, "Dielectric response measurements in time and frequency domain on high voltage insulation with different response", Proc. of Asian Intern. Symp. on Electrical Insulating Materials in conjunction with Asian Intern. Conf. on Dielectrics and Electrical Insulation and 30th Symp. On Electrical Insulating Materials, Toyohashi, Japan, Sept. 27-30, 1998.
17. M. E. Baird, "Determination of dielectric behaviour at low frequencies from measurements of anomalous charging and discharging currents", Reviews of Modern Physics, Vol.40, No. 1, January 1968
18. G. Williams, "The low frequency dielectric relaxation of polyoxymethylene (Delrin) using a direct current technique", Polymer, Volume 4, 1963, Pages 27-34, ISSN 0032-3861
19. H. Schafer, E. Sternin, R. Stannarius, M. Arndt, F. Kremer, "Novel approach to the analysis of broadband dielectric spectra", Physical Review Letters, Vol. 76, March. 1996.
20. C.R. Vogel, "Computational Methods for Inverse Problems", S.I.A.M., 2002.
21. P. C. Hansen, "Regulation Tools, A MATLAB package for Analysis and solution of Discrete Ill-Posed Problems", ver. 4.1., <http://www2.imm.dtu.dk/~pch/Regutools>
22. S. Twomey, "Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurements", Elsevier Scientific Publ. Comp., NY, 1977.
23. V. Kontogiorgos, B. Jiang, S. Kasapis, "Numerical computation of relaxation spectra from mechanical measurements in biopolymers", Food Research International, p. 130-136, 2009.
24. V. Kontogiorgos, "Calculation of relaxation spectra from mechanical spectra in MATLAB", Polymer Testing, p. 1021-1025, 2010.
25. A.N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, "Ill-Posed Problems in Natural Sciences", MIR Publishers, Moscow, 1987.
26. M. F. Manning and M. E. Bell, "Electrical conduction and related phenomena in solid dielectrics", Reviews of Modern Physics, 12 (1940) 215-256

27. J. Abate, P. P. Valkó, "Multi-precision Laplace transform inversion", *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2004
28. P. O. Kano, M. Brio, "Application of Post's formula to optical pulse propagation in dispersive media", *Comp. and Math with Appl.*, 2010.
29. Davies B., "Integral Transforms and Their Applications", 3rd ed., Springer, New York, 2002.
30. C. Montella, J. P. Diard, "New approach of electrochemical systems dynamics in the time-domain under small-signal conditions. 1. A family of algorithms based on numerical inversion of laplace transforms".
31. B. K. P. Scaife, "Principles of dielectrics", Clarendon Press, Oxford, 1989