

СТЕПЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕОДНОРОДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

© 2007 А. М. Солодуха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 23.11.07

Получена и исследована методом импедансной спектроскопии перовскитоподобная керамика составов BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$. Измерения проводились в диапазоне частот 10^2 — $5 \cdot 10^5$ Гц и температурном интервале от 20 до 450 °С. Данные экспериментов были представлены дисперсией электрического модуля и сопоставлялись с результатами расчетов для различных механизмов недебавской релаксации. Установлены степенные показатели, характерные для самоподобных релаксационных процессов, а также времена релаксации. Показано, что наилучшее совпадение с экспериментом демонстрирует подход Джоншера.

ВВЕДЕНИЕ

Можно считать установленным фактом то, что степенные законы в частотном и временном представлениях являются общими для описания диэлектрических свойств практически всех материалов. Существование степенных законов подтверждает самоподобный характер физических процессов, поэтому для объяснения диэлектрического отклика все чаще применяются фрактальные понятия.

В работах [1, 2] рассмотрена модель самоподобного процесса релаксации, которая с помощью дробного дифференцирования приводит к выражениям Коула-Коула и Дэвидсона-Коула, причем параметры α и β напрямую связываются с фрактальной размерностью пространства состояний. Например, для диэлектрической релаксации типа Дэвидсона-Коула основное отличие от модели Дебая заключается в том, что предполагается прерывистый характер взаимодействия диполя с внешним электрическим полем. При этом моменты времени, когда такое взаимодействие существует, распределены по некоторому самоподобному множеству. Тогда параметр β имеет смысл фрактальной размерности множества, на котором статистически распределены моменты времени, ответственные за взаимодействие между элементами физической системы и внешним полем.

Фрактальный подход позволил объяснить появление в выражении для импеданса границы электрод-электролит члена $(j\omega)^{-\nu}$, где $0 < \nu < 1$. Рассмотрена модель шероховатой поверхности раздела на базе множества Кантора [3]. Шерохо-

ватость поверхности моделируется постоянно углубляющимися канавками. На каждом этапе построения фрактала их глубина увеличивается на постоянную величину. Такой границе соответствует самоподобная эквивалентная электрическая цепь, импеданс которой $Z(\omega) = A(j\omega)^{-\nu}$, здесь A — постоянная, а $\nu = 1 - d$, где d есть фрактальная размерность канторова множества.

Аналогичный подход для границ зерен в керамических материалах применен в работе [4], где предложена фрактальная модель граничных областей. Рассмотрение эквивалентной схемы импеданса границ приводит к выражению Дэвидсона-Коула, а фрактальная размерность d при наличии неоднородного распределения носителей заряда вблизи граничных областей связана с параметром β выражением $d = 1 + \beta$.

Целью данной работы явилось определение степенных показателей релаксационных процессов в перовскитоподобных соединениях в виде керамических образцов на основе титаната бария, содержащих неоднородности в виде межкристаллитных границ и пор.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Обобщенная формула для описания релаксационных процессов в комплексном виде для дисперсии диэлектрической проницаемости (формула Гаврильяка-Негами) имеет вид [5]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^\gamma]^\delta} \quad (1)$$

где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость при $\omega \rightarrow \infty$, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницае-

мость, $0 \leq \alpha < 1$, $0 < \beta \leq 1$, $0 < \gamma \leq 1$, $0 < \delta \leq 1$ являются параметрами.

Формула носит обобщающий характер, т. к. при условии $\gamma = \delta = 1$ получаем идеальный дебаевский отклик, при $\delta = 1$ и $\gamma = 1 - \alpha$ имеет место случай Коула-Коула, а при $\gamma = 1$ и $\delta = \beta$ реализуется случай Дэвидсона-Коула.

В то же время диэлектрическая релаксация во многих случаях подчиняется «универсальному диэлектрическому отклику» Джоншера [6], получившего развитие в работах ряда авторов [5]. В этом случае рассматриваются «элементы постоянной фазы» типа $(j\omega\tau)^\nu$ и выражение (1) преобразуется к виду

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + R(j\omega)}, \quad (2)$$

где функция $R(j\omega)$ определяется следующими выражениями:

а) для эквивалентной схемы с двумя параллельно соединенными элементами

$$R(j\omega) = (j\omega\tau_1)^m + (j\omega\tau_2)^n; \quad (2a)$$

б) для эквивалентной схемы с двумя последовательно соединенными элементами

$$R(j\omega) = [(j\omega\tau_1)^{-m} + (j\omega\tau_2)^{-n}]^{-1}. \quad (2б)$$

Характерной особенностью данного подхода является наличие двух времен релаксации, которые приводят к одному асимметричному пику диэлектрических потерь.

Из литературы известно, что в паразлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков наблюдается дисперсия диэлектрических свойств, которая может быть связана с термически активированным пространственным зарядом [7]. При этом в керамических образцах макрорелаксаторами могут выступать как объемы кристаллитов, так и их границы. Поэтому выявление особенностей диэлектрической релаксации в таких неоднородных материалах имеет большое значение для понимания происходящих в них процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы составы BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$. Синтез образцов проводился по обычной керамической технологии в несколько этапов: подготовка шихты в соответствующих пропорциях исходных компонентов, перемешивание и сушка, прессование заготовок толщиной около 2 мм и диаметром 10 мм, предварительный отжиг (синтез), измельчение, формовка, окончательный отжиг. Исходным материалом

служили порошки промышленного производства марки ч.д.а. Электроды для электрических измерений получали вжиганием серебряной пасты. Исследования диэлектрических свойств образцов проводился методом импедансной спектроскопии с помощью прибора BM507 «Tesla» в диапазоне частот $5 \cdot 10^2$ — $5 \cdot 10^5$ Гц. Напряженность тестового сигнала не превышала 1.5 В/см. Исходные экспериментальные данные, выраженные через модуль импеданса образца Z , угол сдвига фаз между током и напряжением φ и циклическую частоту ω представлялись в комплексных плоскостях импеданса Z^* , адмиттанса $Y^* = 1/Z^*$, диэлектрического модуля $M^* = Z^*j\omega C_0$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = 1/M^*$, где j — мнимая единица, C_0 — геометрическая емкость образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка результатов эксперимента на компьютере с помощью математического пакета MathCAD показала, что наиболее отчетливо релаксационные пики диэлектрических потерь выражены в представлении электрического модуля.

На рис. 1 в безразмерных координатах представлены зависимости мнимой компоненты электрического модуля от частоты, приведенные к их значениям при частоте релаксации f_r . В интервале 250—450 °С для всех образцов зависимость наклонов от температуры очень слабая. Цифрами 1—3 обозначены кривые для керамики BaTiO_3 и твердых растворов $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$. Все данные получены в парафазе. 4 — теоретическая кривая Дебая.

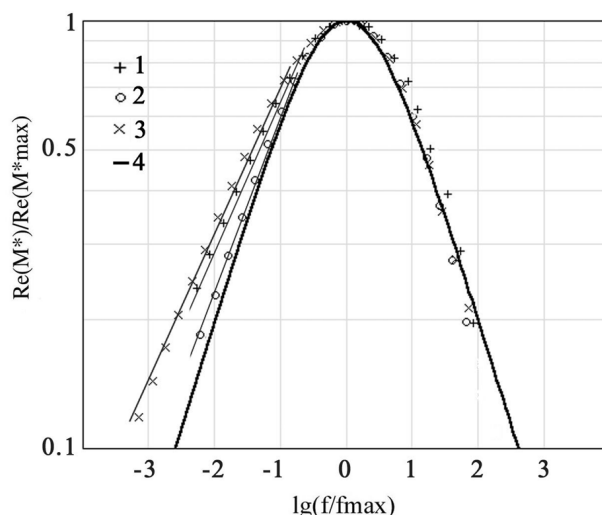


Рис. 1. Приведенная зависимость мнимой части электрического модуля от приведенной частоты: 1 — BaTiO_3 , 2 — $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$, 3 — $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$; 4 — теоретическая кривая Дебая.

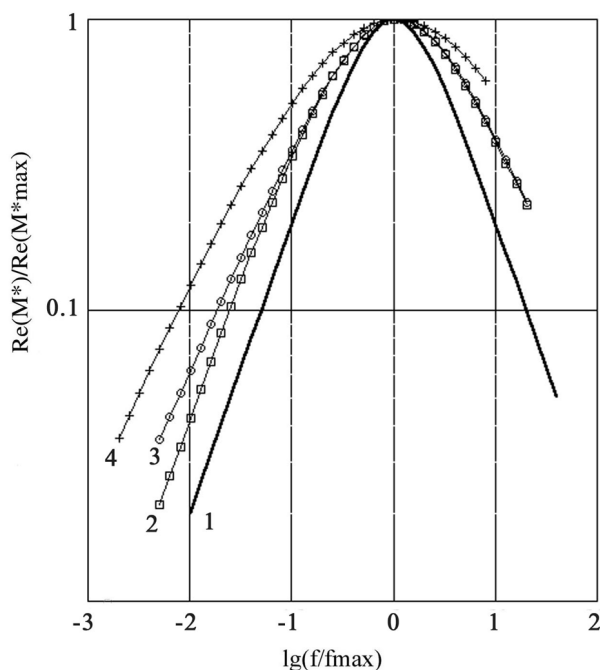


Рис. 2. Приведенная зависимость теоретических кривых мнимой части электрического модуля от приведенной частоты: 1 — Дебая, 2 — Коула-Коула, 3 — Дэвидсона-Коула, 4 — Гаврильяка-Негами.

вая Дебая. Из рисунка видно, что наклоны левого крыла кривых 1 и 3 заметно отличаются от дебаевского (-1), т.е. они по модулю < 1 , и процесс носит фрактальный характер. Кривая 2 близка к дебаевской. В то же время, правые крылья всех кривых близки по наклону к дебаевскому, и, следовательно, симметрия процесса релаксации нарушена.

Таким образом, высокочастотные крылья максимумов M'' совпадают с дебаевской кривой, а низкочастотные имеют меньший наклон. Для решения вопроса о возможном описании данной зависимости в рамках известных эмпирических соотношений Коула-Коула, Дэвидсона-Коула и Гаврильяка-Негами были построены теоретические кривые, представленные на рис. 2, из которого видно, что не одно из соотношений не описывает экспериментальную кривую. Поэтому мы восполь-

зовались формулой (2), которая обобщает предложенные Джоншером зависимости для универсального диэлектрического отклика в случае последовательного и параллельного соединения двух «недебаевских импедансов». Наилучший результат был получен для выражения (2а). Дальнейшие расчеты позволили определить параметры релаксации для исследуемых образцов подгонкой их значений до удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных кривых. Основные данные приведены в таблице:

	BaTiO_3	$\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$
m	0.68	0.76	0.87
n	0.97	0.93	0.98
$\tau_1, 1/\text{с}$	$5.37 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$13.8 \cdot 10^{-4}$
$\tau_2, 1/\text{с}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$13.2 \cdot 10^{-4}$

Полученные значения следует отнести к отклику объема зерна, электрическая емкость которого значительно меньше емкости граничных областей, т.к. данные модуля выявляют именно те участки эквивалентной схемы, которые соответствуют наименьшим емкостям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill R.M., Dissado L.A., Nigmatullin R.R. // J. Phys.: Condens. Matter. — 1991. — V. 3. — P. 9773—9790.
2. Нigmatуллин P.P., Рябов Я.Е. // Физика твердого тела. — 1997. — Т. 39, № 1. — С. 101—105.
3. Kaplan T., Gray L.J. // Phys. Rev. B. — 1985. — V.32, № 11, — P. 7360—7366.
4. Brankovic G., Brankovic Z., Jovic V.D., Varela J.A. // J. Electroceramics. — 2001. — V.7. P. 89—94.
5. Nigmatullin R.R., Osokin S.I. and Smith G. // J. Phys.: Condens Matter. — 2003. — V.15. — P. 3481—3503.
6. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1999. — V. 32, — R57—R70.
7. Bidault O., Goux P., Kchikech M., Belkaoui M., Maglione M. // Phys. Rev. B. — 1994. — V.49, № 12, — P. 7868—7873.