

УДК 546.882'821'87'42'21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСИИ КОМПЛЕКСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МОДУЛЯ

© 2003 А. М. Солодуха, З. А. Либерман

Воронежский государственный университет

Показана возможность и преимущество нахождения диэлектрических характеристик поликристаллических образцов керамики на основе данных о дисперсии комплексного электрического модуля. Приведен вывод необходимых формул. Данный подход использован для оценки значений диэлектрической проницаемости, времени релаксации и энергии активации керамического слоистого перовскитоподобного оксида $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы находят широкое применение в различных радиотехнических устройствах благодаря относительно простой технологии получения и своим интересным электрофизическим свойствам. Однако детального представления о процессах электропереноса в таких материалах до сих пор не существует. Это объясняется как сложным строением самого неоднородного поликристаллического материала, так и трудностью выделения определенного механизма, ответственного за поляризацию или перенос, для сопоставления его с существующими моделями. Как правило, одновременно действуют несколько различных процессов (смещение ионов и электронов на микро- и макро-расстояния в пределах кристаллитов и на их границах), которые формируют общую сложную картину. Наибольшую трудность представляет область низких частот, где сильное влияние оказывают механизмы проводимости, которые маскируют релаксационные процессы. В этом случае нахождение такой важной характеристики любого прибора, работающего на переменном токе, как время релаксации при помощи данных о поведении мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости может быть затруднено.

Целью настоящей работы является описание способа определения диэлектрических параметров керамических материалов на основе данных по дисперсии комплексного электрического модуля. В качестве примера

будут рассмотрены результаты изучения электрических характеристик слоистой висмутсодержащей перовскитоподобной керамики $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ в диапазоне частот слабого электрического поля 1—500 кГц и интервале температур 300—700 К. Электрические свойства образцов изучались с помощью импедансметра ВМ-507; относительная погрешность измерений не превышала 6 %. Данные о кристаллической структуре и физических свойствах этого соединения были представлены нами в [1]. Обработка экспериментальных данных и вывод формул проводился на компьютере с помощью математических пакетов MathCad и Maple.

ТЕОРИЯ

Традиционно диэлектрические свойства материалов описываются в рамках модели Дебая [2], где комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ представлена следующим образом:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}. \quad (1)$$

Здесь ϵ_{∞} — предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, τ — единственное время релаксации, ω — циклическая частота, j — мнимая единица.

В комплексной плоскости ϵ такая зависимость дает полуокружность радиусом $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})/2$. В более общем случае, когда существует симметричная функция распреде-

ления времен релаксации, и вместо полуокружности получается дуга, используют эмпирическое выражение Коула–Коула [3]

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

где $a = 1 - \alpha$.

Здесь α — параметр, характеризующий распределение времен релаксации, а τ — наиболее вероятное значение времени релаксации. При $\alpha = 0$ реализуется формула (1).

Как правило, результаты диэлектрических исследований представляют в виде зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от частоты и температуры. Однако существуют четыре формы представления и анализа экспериментальных данных на переменном токе — через комплексные импеданс ($Z = Z_1 - jZ_2$), адмиттанс ($Y = Y_1 + jY_2$), проницаемость ($\varepsilon = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2$), электрический модуль ($M = M_1 + jM_2$), где индекс «1» обозначает действительную, а индекс «2» мнимую части комплексных величин. Хотя эти формы содержат одну и ту же информацию, различные представления помогают выделить те или иные особенности исследуемой цепи (см. [4]). Например, частотная зависимость импеданса лучше выявляет участки цепи с наибольшим омическим сопротивлением. В поликристаллических материалах, имеющих относительно большое сопротивление границ зерен и малое объемное сопротивление кри-

сталлитов, при исследовании импеданса проявляются именно эти межкристаллитные сопротивления, а объемные сопротивления на их фоне могут быть замаскированы. Напротив, частотная зависимость комплексного электрического модуля $M = 1/\varepsilon$ позволяет выявлять элементы эквивалентной схемы образца с минимальной электрической емкостью. В этом случае на величины действительной и мнимой частей электрического модуля, в основном, влияют объемные свойства кристаллитов, а влияние межкристаллитных границ малозаметно.

Будем считать, что частотная зависимость действительной и мнимой частей электрического модуля нам известна, и определим основные диэлектрические параметры образца, которыми (как видно из выражения (1)) являются величины $\varepsilon_s, \varepsilon_{\infty}, \tau$. Обычно время релаксации определяют по частоте максимума мнимой части диэлектрической проницаемости, когда $\omega\tau = 1$. Для мнимой части электрического модуля также имеет место максимум, но при другом значении частоты. Рассмотрим эти зависимости для гипотетического образца со следующими значениями параметров: $\varepsilon_s = 1000, \varepsilon_{\infty} = 500, \tau = 0,001$.

На рис. 1а показаны зависимости ε_2 и M_2 от частоты, рассчитанные по формуле (2), причем максимум M_2 сдвинут относительно максимума ε_2 в сторону больших частот и $\lg \omega_{\max} = 4.45$ (здесь через ω_{\max} обозначена

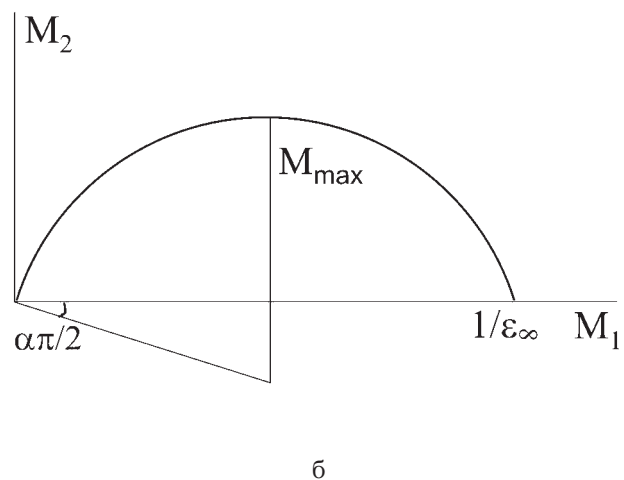
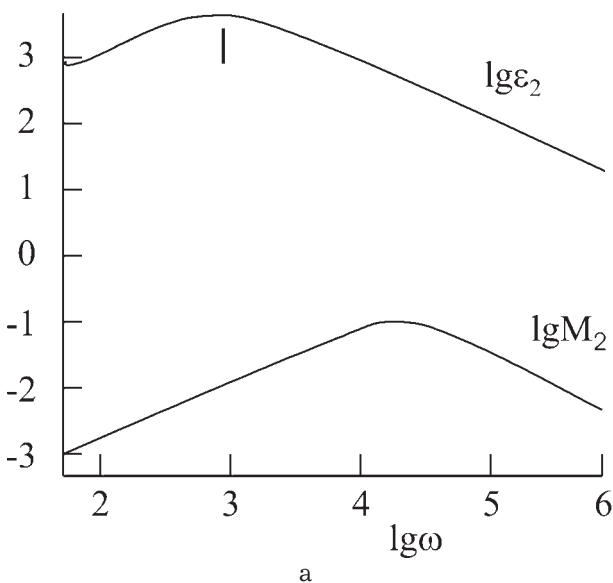


Рис. 1. Зависимость мнимых частей диэлектрической проницаемости ε_2 и электрического модуля M_2 от частоты измерительного поля (а) и вид диаграммы Коула–Коула в комплексной плоскости электрического модуля (б)

циклическая частота, при которой наблюдается максимум M_2). При экспериментальном нахождении времени релаксации такой пик определяется более четко, так как чем выше частота, тем слабее влияние энергетических потерь, связанных со сквозной проводимостью. Определим условие максимума для величины M_2 , выражение для которой имеет следующий вид:

$$M_2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(\omega\tau)^a \sin\left(\frac{\pi a}{2}\right)}{\epsilon_s^2 + 2\epsilon_\infty\epsilon_s(\omega\tau)^a \cos\left(\frac{\pi a}{2}\right) + \epsilon_\infty^2(\omega\tau)^{2a}} \quad (3)$$

Вычислим производную $dM_2 / d(\omega\tau)$ и приравняем ее нулю. В результате получим уравнение относительно $\omega\tau$:

$$\frac{a \sin\left(\frac{\pi a}{2}\right)(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(\epsilon_s^2(\omega\tau)^a - \epsilon_\infty^2(\omega\tau)^{3a})}{\omega\tau \left(\epsilon_\infty^2(\omega\tau)^{2a} + 2\epsilon_\infty(\omega\tau)^a \cos\left(\frac{\pi a}{2}\right) + \epsilon_s^2\right)^2} = 0. \quad (4)$$

Легко видеть, что оно имеет решение при

$$\omega_{\max}\tau = (\epsilon_s / \epsilon_\infty)^{1/a}. \quad (5)$$

Таким образом, для определения τ надо знать величины $\epsilon_s, \epsilon_\infty$ и a . Чаще всего значение ϵ_∞ легко находится из диаграммы электрического модуля в комплексной плоскости, как это показано на рис. 1б. Дуга окружности характеризуется углом между радиусом и хордой $\alpha\pi/2$. Для одного и того же механизма релаксации этот угол одинаков в ϵ и M представлениях. Это легко показать графически: если значения ϵ_1 и ϵ_2 разделить на ϵ_s , а значения M_1 и M_2 умножить на ϵ_∞ то расчетные точки лягутся на одну дугу.

Наибольшую сложность представляет нахождение величины ϵ_s , так как в области низких частот действуют одновременно несколько механизмов релаксации и электропроводности. Однако эту величину можно найти из следующих соображений. Рассмотрим подробнее дугу окружности в представлении ϵ (см. рис. 2). Пусть $\Delta_\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, максимальное значение $\epsilon_2 = \epsilon_m$, а радиус окружности (с центром в точке O) обозначим через R ; тогда можно составить соотношения:

$$\begin{aligned} (\Delta_\epsilon / 2)^2 &= R^2 + (R - \epsilon_m)^2, \\ \sin(\alpha\pi / 2) &= 1 - \epsilon_m / R. \end{aligned} \quad (6)$$

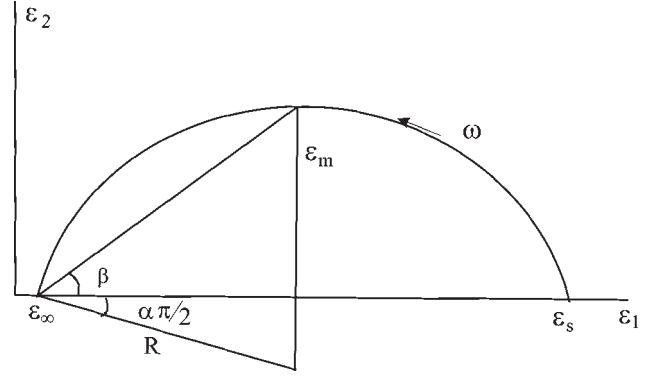


Рис. 2. Диаграмма Коула–Коула с необходимыми обозначениями для составления соотношений (6)

Исключая R , получим

$$\sin(\alpha\pi / 2) = 1 - 2\epsilon_m^2 / (\Delta_\epsilon^2 / 4 + \epsilon_m^2). \quad (7)$$

С другой стороны, $\text{tg } \beta = \epsilon_m / (\Delta_\epsilon / 2)$. Угол β определяется из диаграммы на рис. 1б и может выражаться аналогично: $\text{tg } \beta = M_m / (\Delta_M / 2)$, где M_m — максимальное значение M_2 , а $\Delta_M = 1 / \epsilon_\infty - 1 / \epsilon_s$. Тогда имеем

$$M_m / (\Delta_M / 2) = \epsilon_m / (\Delta_\epsilon / 2). \quad (8)$$

Выразим ϵ_m из (7), подставим в (6) и заменим Δ_ϵ и Δ_M их выражениями через ϵ_s и ϵ_∞ . В результате получим формулу для нахождения ϵ_s :

$$\frac{1}{\epsilon_s} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - 2M_m \sqrt{\frac{1 + \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 - \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}}. \quad (9)$$

Таким образом формулы (5) и (9) позволяют определить время релаксации τ и статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s из экспериментально определяемых значений $\epsilon_\infty, a, \omega_{\max}$ и M_m , найденных в результате исследования дисперсии электрического модуля M .

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе [1] нами было показано, что для керамических образцов состава $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ при температуре около 240 °С имеет место размытый максимум ϵ_1 , который мог быть связан с фазовым переходом, однако выделить какой либо определенный механизм релаксации в ϵ -представлении не удавалось и смещение положения максимума с изменением частоты не фиксировалось.

В настоящей работе мы преодолели эти трудности, рассмотрев экспериментальные данные в M -представлении. Наиболее четко механизм релаксации проявляется выше температуры предполагаемого фазового перехода. На рис. 3а и 3б показаны диаграммы Коула–Коула исследуемой керамики для трех значений температуры. Из рисунков видно, что диаграмма в ϵ -представлении мало информативна, в то время как для M -представления хорошо проявляются дуги окружности, позволяющие экстраполяцией до пересечения их с осью абсцисс определить значения ϵ_∞ . Из рис. 3в также видно, что зависимость от частоты величины M_2 явно имеет релаксационный характер и позволяет найти величины M_m и ω_{max} . Данные эксперимента и расчетные значения представлены в таблице, из которой следует, что значения величин ϵ_s и ϵ_∞ достаточно велики, а дисперсия ϵ_1 значительна. Однако надо иметь в виду, что величина ϵ_s очень чувствительна даже к небольшим вариациям экспериментальных данных, поэтому погрешность эксперимента должна быть достаточно мала, иначе эти значения можно считать лишь оценочными. С другой стороны, большие величины диэлектрической проницаемости могут иметь место, так как монокристаллический $PbBi_3Ti_2NbO_{12}$ по данным [5] является сегнетоэлектриком с температурой фазового перехода 290 °С. Что касается уменьшения значений ϵ_s и ϵ_1 с увеличением температуры по данным табл., то это объясняется тем, что выбранные нами тем-

Таблица
Экспериментальные и расчетные значения диэлектрических параметров керамики состава $PbBi_3Ti_2NbO_{12}$

Параметр	Температура, °С		
	300	350	400
данные эксперимента			
$\alpha\pi/2$	0.380	0.380	0.380
a	0.768	0.768	0.768
$(\omega_{max}/2\pi)\cdot 10^{-3}$, Hz	4.0	10.0	31.6
$M_m \cdot 10^4$	4.373	4.704	6.267
ϵ_∞	741	685	518
результаты расчета по формулам (5) и (9)			
ϵ_s	17177	14197	10128
$\tau \cdot 10^3$, s	2.518	0.869	0.343

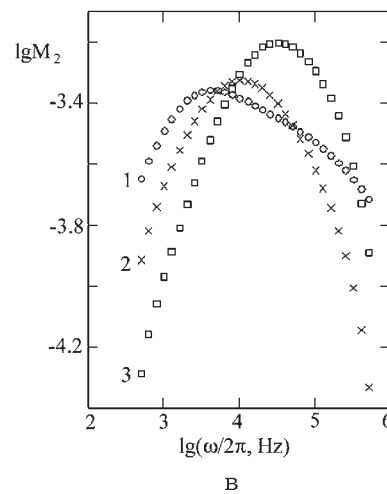
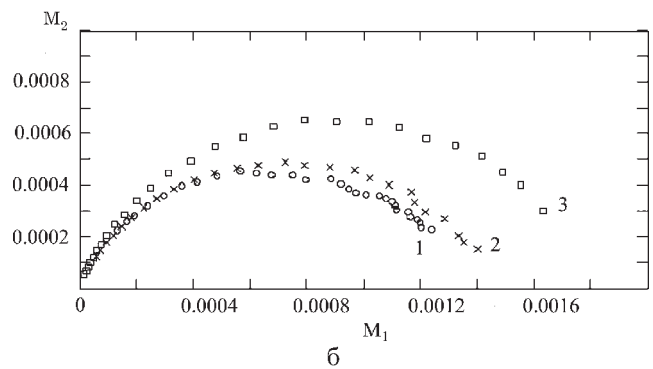
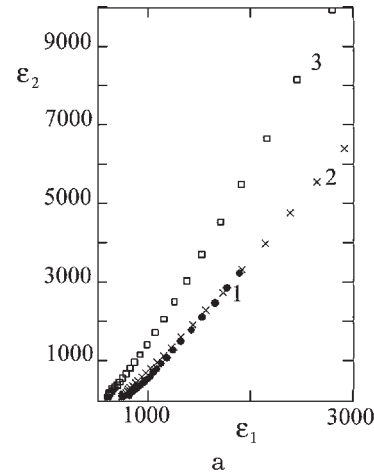


Рис. 3. Представление экспериментальных данных для керамики состава $PbBi_3Ti_2NbO_{12}$: а — в комплексной плоскости ϵ , б — те же данные в комплексной плоскости M , в — зависимость мнимой части электрического модуля M_2 от частоты; цифры 1, 2, 3 относятся к температурам 300, 350 и 400 °С, соответственно

пературные точки лежат на нисходящей ветви зависимости $\epsilon_1(T)$.

Полагая, что выполняется известное соотношение $\tau \sim \exp(E/kT)$ [2], где E — высота потенциального барьера (энергия актива-

ции), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, мы построили прямую в координатах Аррениуса $\ln \tau - 1/T$ и по ее наклону нашли значение E , которое составило 0.68 ± 0.04 эВ.

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты данной работы позволяют заключить, что в определенных случаях для нахождения диэлектрических характеристик поликристаллических материалов, когда электрические процессы на границах зерен, связанные с перемещением носителей заряда, дают преимущественный вклад в общее значение диэлектрической проницаемости, представление экспериментальных данных через значения диэлектрического модуля становится более продуктивным и позволяет извлекать больше информации об объемных свойствах кристаллитов. Применение M -представления к обработке результатов эксперимента для керамики со-

става $\text{PbV}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{NbO}_{12}$ позволяет считать с большой степенью вероятности, что в данном соединении имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход, так как большие величины диэлектрической проницаемости, вид диаграмм Коула–Коула, характерный для дипольного отклика, и релаксационные свойства могут служить основанием для такого утверждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солодуха А.М, Либерман З.А, Лесовой М.В. Структура и диэлектрические свойства слоистой висмутсодержащей керамики. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 7. С 889—890.
2. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Ин. лит., Москва. 1960. 251 с.
3. Cole K.S., Cole R.H. J. Dispersion and Absorption in Dielectrics. // Chem. Phys. 1941. V. 9. № 4. P. 341—351.
4. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 2. М.: Мир. 1988. 336 с.
5. Subbarao E.C. Ferroelectricity in Mixed Oxides with Layer-Type Structure // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 2. P. 696—699.