

УДК 537.226.4: 519.673
DOI: 10.7868/S25000640180405

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ГАВРИЛЯКА – НЕГАМИ

© 2018 г. Ю.И. Юрасов^{1,2}, А.В. Назаренко¹

Аннотация. Проведены исследования частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, тангенса угла потерь $\operatorname{tg}\delta(f)$ и электропроводности $\gamma'(f)$ и $\gamma''(f)$ свинец-содержащих (ЦТС при $x = 0,50$) и бессвинцовых керамик (KNN) в широком термочастотном интервале ($T = 20\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$; $f = 25\text{--}10^6$ Гц). В твердых растворах системы ЦТС при $x = 0,50$ до сегнетоэлектрического фазового перехода формируются максимумы $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, обусловленные «сильной» релаксацией. В бессвинцовых керамиках KNN образование аналогичных дополнительных экстремумов, но уже в паразлектрической области (при $T > T_C$) вызвано ростом сквозной проводимости, дающей значительный вклад в $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ и, соответственно, в $\operatorname{tg}\delta(T)$. Для действительной и мнимой частей комплексной электропроводности γ^* введены сингулярный и дополнительный члены соответственно. С учетом этих членов создана новая теоретическая модель описания кривых зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, $\operatorname{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$, $\gamma''(f)$, основанная на модели Гавриляка – Негами, записанной для комплексной электропроводности γ^* . Приведены результаты сравнения описания диэлектрических спектров с использованием двух моделей Гавриляка – Негами: для комплексной диэлектрической проницаемости ε^* и для комплексной электропроводности γ^* . Использование нового подхода позволяет полностью аппроксимировать экспериментальный набор изучаемых диэлектрических спектров, включая вклад сквозной проводимости в низкочастотную область спектров. При этом описание с помощью модели Гавриляка – Негами для комплексной диэлектрической проницаемости ε^* дает сильные расхождения как в низкочастотной, так и высокочастотной области спектра. Полученные выражения позволяют проводить аппроксимацию экспериментальных спектров с высокой точностью в диапазоне частот от 1 до 10^8 Гц.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, бессвинцовая пьезокерамика, релаксация, комплексная электропроводность, датчики, ниобат калия, ЦТС.

A NEW APPROACH TO DIELECTRIC SPECTRA DESCRIPTION BASED ON THE HAVRILIAC-NEGAMI MODEL

Yu.I. Yurasov^{1,2}, A.V. Nazarenko¹

Abstract. The studies of frequency dependences of permittivity $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ and $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, loss tangent $\operatorname{tg}\delta(f)$ and conductivity $\gamma'(f)$ and $\gamma''(f)$ of lead-containing (PZT at $x = 0.50$) and lead-free ceramics (KNN) in a wide thermo-frequency range ($T = 20\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, $f = 25\text{--}10^6$ Hz) are carried out in this paper. It is shown that before the ferroelectric phase transition the maxima of $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ are formed in solid solutions of PZT systems at $x = 0.50$ due to “strong” relaxation. The formation of similar additional extrema, but in the paraelectric phase (at $T > T_C$), in the lead-free KNN ceramics is caused by reach-through conductivity increase, which makes a significant contribution to $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ and also $\operatorname{tg}\delta(T)$. Singular and additional terms are introduced in the imaginary and real parts of the complex conductivity γ^* . To describe $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, $\operatorname{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$, $\gamma''(f)$ dependencies the new theoretical model based on complex conductivity γ^* Havriliac-Negami formula was created with these terms. The results of a comparison of the dielectric spectra description are presented using two Havriliac-

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: yucomp@ya.ru

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, 344090, пр. Стачки, 194

Negami models: for the complex permittivity ϵ^* and for the complex conductivity γ^* . It is shown that complete approximation of experimental dielectric spectra including reach-through conductivity contribution to the low-frequency region takes place in the use of the new approach. In other case, the Havriliak-Negami complex permittivity ϵ^* model description gives strong discrepancies, both in the low-frequency and high-frequency regions of the spectrum. The obtained expressions allows to approximate the experimental spectra with high accuracy in the frequency range from 1 to 10^8 Hz.

Keywords: ferroelectrics, lead-free ceramics, relaxation, complex conductivity, sensors, potassium niobate, PZT.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больше внимания уделяется поиску и изучению бессвинцовых сегнето-пьезокерамических материалов, способных заменить свинецсодержащие аналоги при разработке устройств нового поколения. Для этого необходимо детально и качественно исследовать механизмы и явления, происходящие в системах на основе свинца. Особенно это касается тех материалов, которые используются для создания большинства датчиков.

Изучение релаксационных свойств бессвинцовых сегнето-пьезо-керамик началось с открытия пьезо-керамики $\text{Ba}_{0,837}\text{Sr}_{0,093}\text{Na}_{0,07}\text{Ti}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}\text{O}_3$ [1]. Недавно были созданы и апробированы альтернативы свинецсодержащим датчикам, в качестве активного элемента которых используются экологически чистые материалы на основе ниобатов щелочных металлов (KNN). На сегодняшний момент они являются наиболее перспективными материалами для дальнейшего применения [2–4].

При исследовании механизмов проявления свойств свинецсодержащих материалов часто рассматривают твердые растворы (ТР) системы $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС). В качестве примера ее детального изучения можно привести обнаружение при концентрациях $0,495 \leq x \leq 0,51$ и температуре $T = 200$ К свойств с релаксационным поведением [5]. В этом случае диэлектрические спектры могут быть аппроксимированы формулой Коула – Коула, хотя ранее считалось, что данная система не является релаксационной, как, например, магнониобат свинца.

Самой общей моделью аппроксимации релаксации в сегнето-пьезоматериалах на сегодняшний день является формула Гавриляка – Негами (1) [6–8]. Варьируя параметры α и β в пределах $[0;1]$, можно получить законы Дебая ($\alpha = 0, \beta = 1$), Коула – Коула ($0 \leq \alpha \leq 1, \beta = 1$) и Дэвидсона – Коула ($\alpha = 0, 0 \leq \beta \leq 1$).

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta}, \quad (1)$$

где $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ – полная комплексная диэлектри-

ческая проницаемость; $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, рад/с; ϵ_s – значения ϵ при $\omega \rightarrow 0$ (низкочастотная (НЧ) область); ϵ_∞ – значения ϵ при $\omega \rightarrow \infty$ (высокочастотная (ВЧ) область); τ – наиболее вероятное время релаксации, с.

Некоторые более сложные модели, например распределение Диссато – Хилла (2) [9–12], достаточно точно описывают экспериментально наблюдаемую дисперсию в диэлектриках:

$$\epsilon^* = \frac{\epsilon_\infty + \Delta\epsilon(1-n+m) \cdot {}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; \frac{1}{1+j\omega\tau})}{\Gamma(2-n)\Gamma(m)(1+j\omega\tau)^{1-n}}, \quad (2)$$

где ${}_2F_1(\dots, \dots; \dots; \dots)$ – гипергеометрическая функция Гаусса.

Подробно описывая указанные выше модели, авторы работ [11; 13–17] заметили, что при «сильных» и «слабых» релаксациях дополнительный вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости вносит сквозная проводимость. Считается, что она затрудняет исследование поляризационных процессов. Ее влияние уменьшает экстремумы температурно-частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ или мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' , по которым определяются энергии активации [18]. Кроме того, показано, что на микроуровне при сквозной электропроводности отсутствие взаимодействия между релаксаторами и частицами, переносящими заряд, мешает изучению поляризационных процессов. Влияние сквозной проводимости можно исключить, добавив в мнимую часть ϵ'' сингулярный член:

$$\epsilon'' = \epsilon'' + \frac{\gamma_{st}}{\omega\epsilon_0},$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная $\approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ [Кл²/Н*м²]; γ_{st} – электропроводность при $\omega \rightarrow 0$ ($\gamma'_{\omega \rightarrow 0}$).

Учет выражения (3) позволяет не только более точно описывать «сильные» и «слабые» процессы релаксации, но и более точно аппроксимировать экспериментальные кривые.

Как известно, анализ релаксации можно проводить не только по частотным зависимостям ϵ^* , но и по комплексной электропроводности $\gamma^* = \gamma' - i\gamma''$ [11; 16; 19]. Для определения действительной и мнимой частей γ' и γ'' (4–6) предлагается использовать имеющиеся модели с пересчетом действительной ϵ' и мнимой ϵ'' диэлектрической проницаемости в проводимости γ' и γ'' ($\gamma' = \epsilon''\omega\epsilon_0$ и $\gamma'' = \epsilon'\omega\epsilon_0$):

$$\gamma^* = \overbrace{(\gamma_{st} + \epsilon''\omega\epsilon_0)}^{\gamma'} + i\overbrace{(\epsilon'\omega\epsilon_0)}^{\gamma''}, \quad (4)$$

$$\gamma' = \gamma' + \gamma_{st}, \quad (5)$$

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon'' + \frac{\gamma_{st}}{\omega\epsilon_0}}{\epsilon'}. \quad (6)$$

В частотных зависимостях мнимой части $\gamma''(f)$ наблюдаются экстремумы аналогично дебаевскому распределению в зависимости $\text{tg}\delta$. Причем в НЧ-области максимум γ'' соответствует минимуму $\text{tg}\delta$. Обратная ситуация происходит в ВЧ-части – минимуму γ'' соответствует максимум $\text{tg}\delta$. Эти экстремумы также наблюдаются и в распределении Коула – Коула. Однако применение моделей Гавриляка – Негами для γ^* при описании диэлектрических спектров ни в одной работе не отмечалось.

Целью настоящей работы является получение аппроксимационной модели Гавриляка – Негами для комплексной электропроводности γ^* для описания диэлектрических спектров свинецсодержащих и бессвинцовых керамик в широком термочастотном интервале ($T = 20\text{--}700^\circ\text{C}$; $f = 25\text{--}10^6$ Гц).

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись изготовленные в Центре коллективного пользования НИИ физики Южного федерального института (Ростов-на-Дону) наиболее характерный образец системы ЦТС при $x = 0,50$ и 2 разреза ТР на основе ниобатов щелочных металлов (KNN), условно обозначенные следующим образом: 1 разрез $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ (KNN_{1разрез}) при $x = 0,09$; 5 разрез $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{O}_3$ (KNN_{5разрез}) при $x = 0,02$.

Пьезокерамику ЦТС изготавливали из высокоочищенного сырья (ч, чда) по обычной керамической технологии. Обжиг проводили в две стадии с промежуточным помолотом при температурах $T_1 = T_2 = 870^\circ\text{C}$ и времени выдержки $t_1 = t_2 = 7$ ч. Спекание керамических заготовок диаметром 10 мм

и толщиной 1 мм осуществляли при температуре $T_{\text{сп}} = 1220^\circ\text{C}$ (3 ч).

Образцы систем KNN_{1разрез} и KNN_{5разрез} были получены методом твердофазных реакций. В качестве исходного сырья использовали карбонаты натрия, калия и лития, а также оксиды ниобия, сурьмы и, в случае KNN_{5разрез}, тантала. Обжиг также проводили в две стадии при температурах $T_1 = 850^\circ\text{C}$, $T_2 = 870^\circ\text{C}$, одинаковых для обоих прекурсоров. Время изотермической выдержки для KNN_{1разрез} составило $t_1 = t_2 = 5$ ч, а для KNN_{5разрез} $\tau_1 = \tau_2 = 6$ ч. Твердые растворы конечных составов синтезированы одностадийным обжигом при температуре $T = 870^\circ\text{C}$ (6 ч). Приготовление шихты и помол как прекурсоров, так и ТР проведены в этиловом спирте. Синтезированный порошок гранулировали с водным раствором поливинилового спирта, брикетировали в виде таблеток $\varnothing 12 \times 3$ мм и спекали при температуре $T_{\text{сп}} = 1120^\circ\text{C}$ (KNN_{1разрез}) и 1130°C (KNN_{5разрез}), $t_{\text{сп}} = 1,5$ ч.

Действительные и мнимые части относительной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь (ϵ'/ϵ_0 , ϵ''/ϵ_0 , $\text{tg}\delta$) на частотах ($25\text{--}10^6$) Гц исследовали ранее на специальных программно-аппаратных комплексах с использованием прецизионных измерителей иммитанса НЮКИ 3522-50 и Е7-20 в интервалах температур ($20\text{--}700$) $^\circ\text{C}$ [20; 21]. Предварительная аппроксимация моделей релаксационных процессов в диэлектрических спектрах осуществлялась по формуле (1) с помощью разработанной программы на ЭВМ [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ выбранных для изучения пьезокерамик ЦТС и KNN (1-го и 5-го разрезов) в широких интервалах внешних воздействий ($T = 20\text{--}700^\circ\text{C}$ и $f = 1\text{--}10^6$ Гц). Наблюдаемые максимумы при температурах $T_c^a = 385^\circ\text{C}$ (рис. 1а), $T_c^b = 280^\circ\text{C}$ (рис. 1б) и $T_c^b = 305^\circ\text{C}$ (рис. 1в) связаны с переходом из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. В системе ЦТС начиная с $T \approx 200^\circ\text{C}$ наблюдается формирование дополнительных экстремумов, сдвигающихся в сторону T_c^a и уменьшающихся при увеличении частоты f (рис. 1а). Образование дополнительных экстремумов в бессвинцовых керамиках KNN при температурах выше T_c вызва-

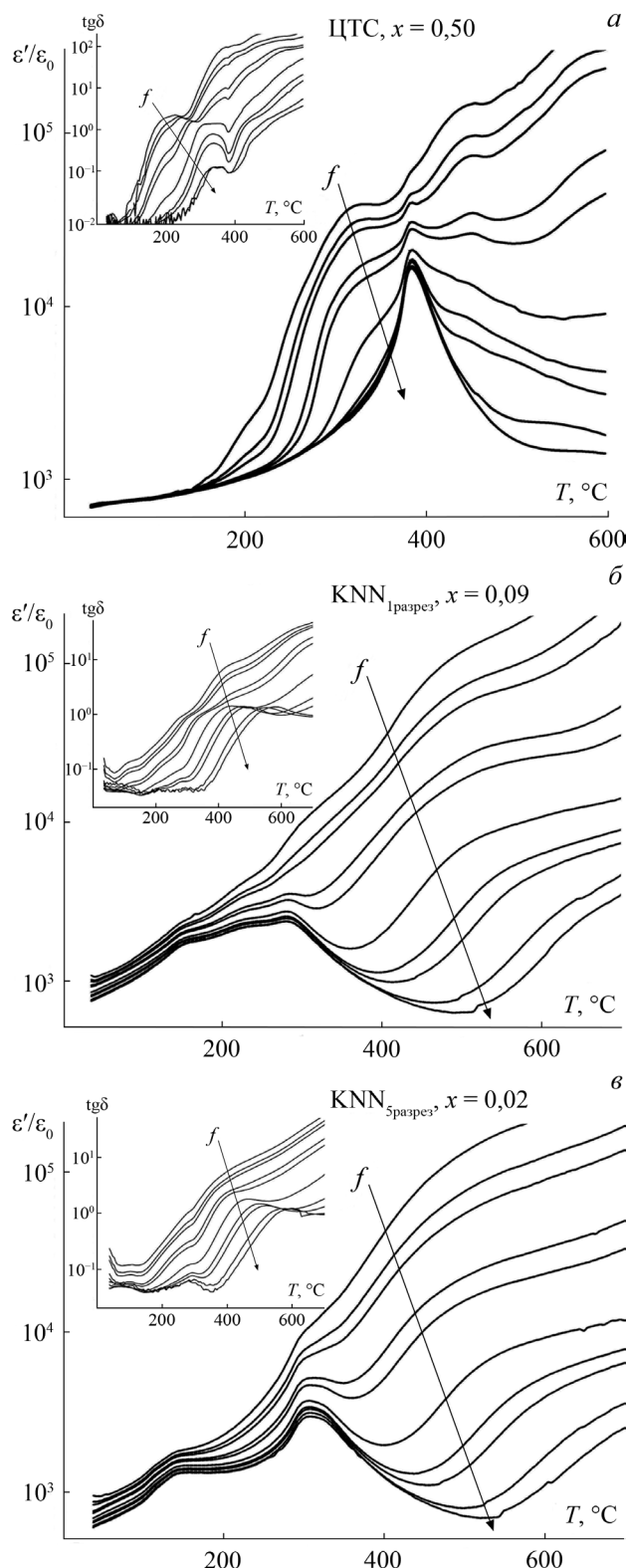


Рис. 1. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ пьезокерамик ЦТС (а) и KNN 1-го (б) и 5-го (в) разрезов при $T=20-700^\circ\text{C}$ и $f=1-10^6$ Гц. Стрелки указывают направление роста f . На вставках показана зависимость $\text{tg}\delta(T)$.

Fig. 1. Dependences $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ of PZT (a), KNN_{1 разрез} (б) and KNN_{5 разрез} (в) ceramics at $T=20-700^\circ\text{C}$ and $f=1-10^6$ Гц. Arrows indicate the direction growth of frequency f . Dependence $\text{tg}\delta(T)$ is shown in the pasted pictures.

но ростом сквозной проводимости, дающей значительный вклад в $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ и, соответственно, в $\text{tg}\delta(T)$ (6) (рис. 1б, в). Указанные дополнительные экстремумы имеют релаксационный характер, который достаточно хорошо описывается моделями Коула – Коула, Дебая и т.д. Модель равновероятного распределения времен релаксации позволяет удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные результаты [23].

На рисунке 2 для объекта ЦТС с $x=0,50$ при температуре 281°C изображены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, тангенса угла потерь $\text{tg}\delta(f)$ и действительной части проводимости $\gamma'(f)$ (рис. 2а), а также построены диаграммы $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$ (Коула – Коула) и их модулей $M''(M')$ (рис. 2б). Из рисунков видно, что поведение экспериментальных кривых имеет характер «сильного» релаксационного процесса с высокой сквозной проводимостью [11; 15; 16]. При аппроксимации с помощью модели Гавриляка – Негами (1) с учетом сингулярного члена (3) были получены следующие характеристики: $\tau_{\text{расч.}} = 0,4 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0$, $\beta = 0,81$, $\epsilon_s = 10438$, $\epsilon_\infty = 1593$, $\gamma_{st} = 14 \cdot 10^{-5}$. Однако в низко- ($f > 300$ Гц) и высокочастотной ($f > 3 \cdot 10^5$ Гц) областях достаточно хорошо заметны расхождения. Они, скорее всего, обуславливаются развитием некоторых, еще не объясненных, процессов, происходящих в этой части спектра. Это говорит о том, что модель соответствует каким-то конкретным процессам, отличающимся от реально происходящих. Остается открытым вопрос, почему сингулярный член позволяет решить проблему описания образующегося минимума на зависимостях $\text{tg}\delta(f)$ и, соответственно, на $\epsilon''/\epsilon_0(f)$ и $\gamma''(f)$, но плавные переходы на экспериментальных кривых в НЧ-области никак не описываются аппроксимационными моделями.

В работах [15; 16] отмечено, что между частотными зависимостями ϵ^* , γ^* и электрическим модулем M^* имеется взаимосвязь. В аппроксимационных моделях она устанавливается через мнимую и действительную части диэлектрической проницаемости ($\gamma' = \epsilon''\omega\epsilon_0$ и $\gamma'' = \epsilon'\omega\epsilon_0$). Учитывая вышесказанное и принимая во внимание, что зависимость $\gamma'(f)$ является, можно сказать, «инверсионным» представлением зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ (НЧ-области соответствуют ϵ_s – максимальное значение ϵ' и γ_s – минимальные значения γ' ; ВЧ-области соответствуют ϵ_∞ – минимальное значение ϵ' и γ_∞ – максимальное значение γ') можно предположить, что γ^*

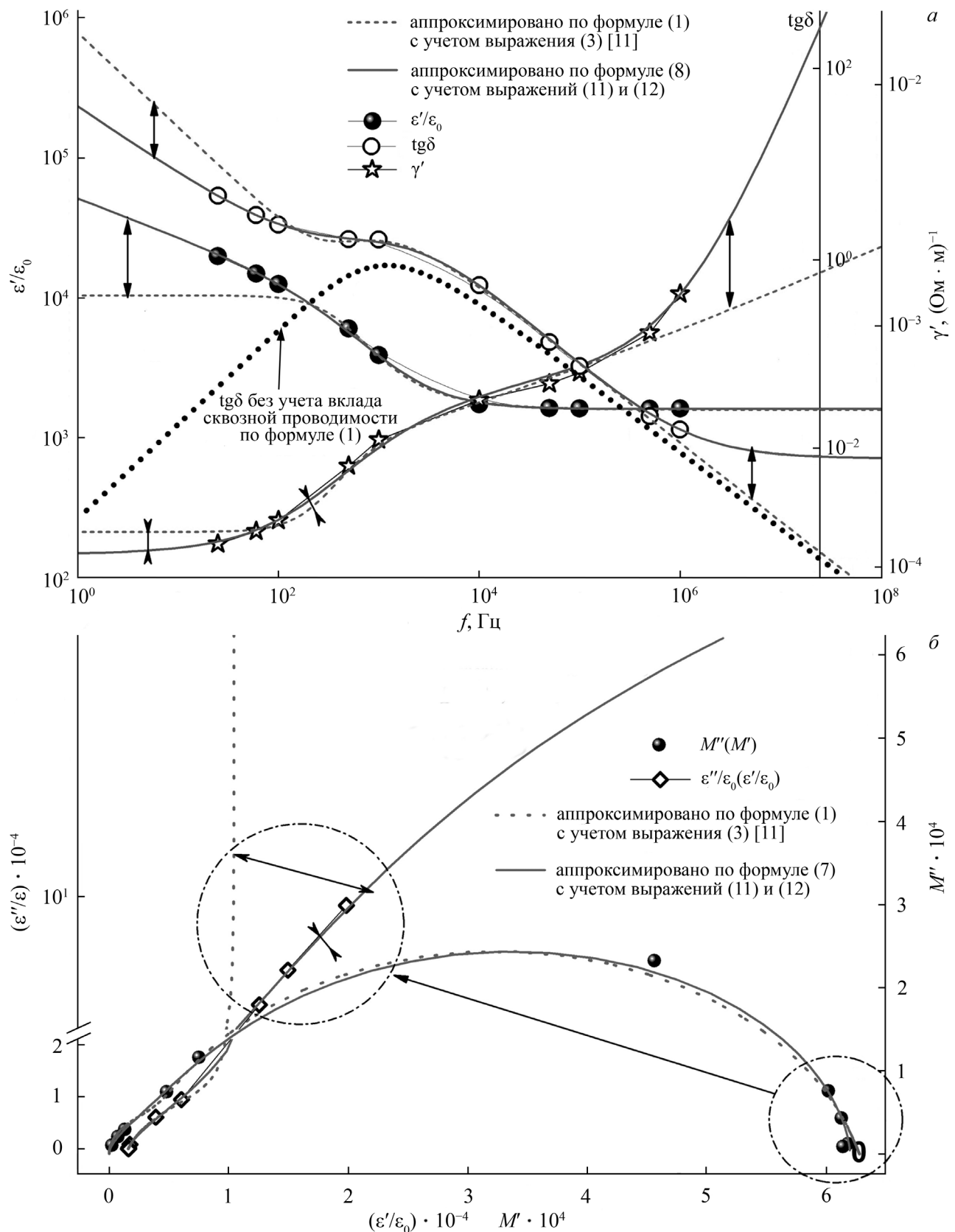


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (а) и $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$, $M''(M')$ (б) керамики ЦТС с $x = 0,50$ при температуре 281°C . Стрелками (↑) показаны расхождения между аппроксимационной моделью Гавриляка – Негами для γ^* (с учетом выражений (11) и (12)) и ϵ^* .
Fig. 2. Dependences $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (a) and $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$, $M''(M')$ (б) of PZT ceramics with $x = 0.50$ at 281°C . The discrepancies between Havriliak-Negami approximation models for γ^* (with use (11) and (12)) and ϵ^* are shown by arrows (↑).

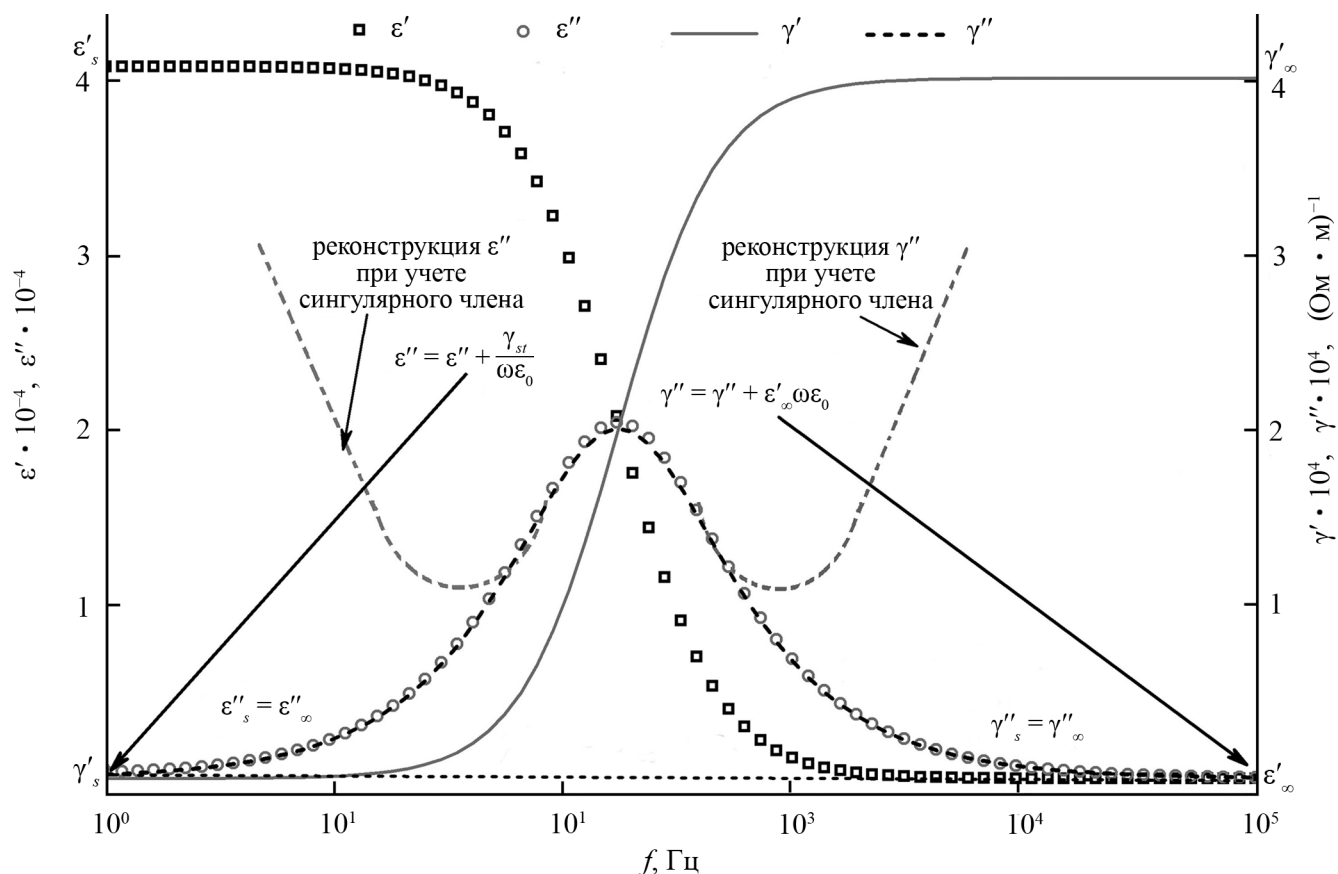


Рис. 3. Моделирование зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ по формуле (7) с учетом его решения (8, 9).

Fig. 3. The simulation of dependences $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ by formula (7) with its solution (8, 9).

связана аналогичными с ε^* соотношениями. Таким образом, используя формулу (1) Гавриляка – Негами для ε^* , получаем модель для аппроксимации комплексной электропроводности γ^* в виде:

$$\gamma^* = \gamma_\infty + \frac{\gamma_s - \gamma_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta}, \quad (7)$$

где γ_s – значения γ при $\omega \rightarrow 0$; γ_∞ – значения γ при $\omega \rightarrow \infty$.

Решением этого выражения является:

$$\gamma^* = \overbrace{\left(\gamma_\infty + \frac{E(\gamma_s - \gamma_\infty)}{D(E^2 + F^2)} \right)}^{\gamma'} + i \overbrace{\left(\frac{F(\gamma_\infty - \gamma_s)}{D(E^2 + F^2)} \right)}^{\gamma''}, \quad (8)$$

$$A = \cos\varphi_1,$$

$$B = \sin\varphi_1,$$

$$C = (\omega\tau)^{1-\alpha},$$

$$D = \sqrt{(1+CA)^2 + (CB)^2}^\beta,$$

$$E = \cos\varphi_2,$$

$$F = \sin\varphi_2,$$

$$\varphi_1 = (1-\alpha)\frac{\pi}{2} + 2\pi k,$$

$$\varphi_2 = \left(\beta \cdot \arctg \frac{CB}{1+CA} \right) + 2\pi k. \quad (9)$$

Для описания параметров по формуле (7) было произведено случайное моделирование γ' , γ'' с пересчетом в $\varepsilon'' = \gamma'/\omega\varepsilon_0$ и $\varepsilon' = \gamma''/\omega\varepsilon_0$, результат которого приведен на рисунке 3. При этом были получены следующие аппроксимационные параметры: $\tau_{\text{расч.}} = 1 \cdot 10^{-8}$ (с), $\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma_s = 1 \cdot 10^{-8}$, $\gamma_\infty = 4 \cdot 10^{-4}$. Данный результат подтверждает правильность вышеприведенных предположений и произведенных расчетов по формулам (8–9).

При использовании модели Гавриляка – Негами для γ^* (7) по аналогии с сингулярным членом $\gamma_{st}/\omega\varepsilon_0$ (3), который влияет на резкий рост $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ при $\omega \rightarrow 0$ (вклад сквозной проводимости) [11], для описания частотной зависимости $\gamma'(f)$ в выражении (5) сингулярный член γ_{st} тоже должен зависеть от частоты. Учитывая вышесказанное, введем следующие выражения:

$$\gamma_{st} = \varepsilon''_\infty \omega\varepsilon_0, \quad (10)$$

$$\gamma' = \gamma' + \varepsilon''_\infty \omega\varepsilon_0, \quad (11)$$

где $\varepsilon''_\infty \omega\varepsilon_0$ – сингулярный член, показывающий вклад сквозной проводимости в γ' ; ε''_∞ – значения ε'' при $\omega \rightarrow \infty$.

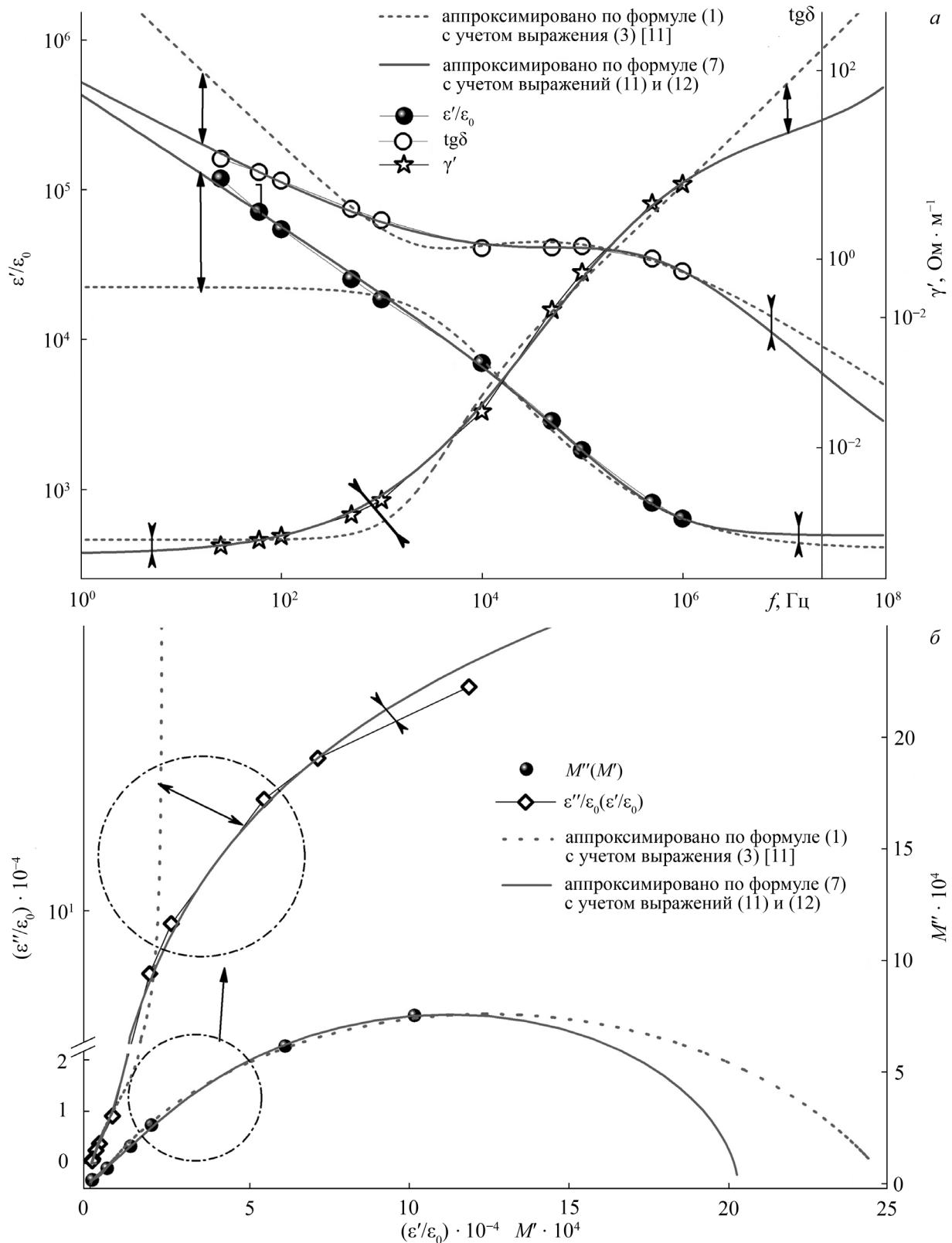


Рис. 4. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (а) и $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$, $M''(M')$ (б) керамики KNN_{1разрез} при температуре 500 °С. Стрелками (↑) показаны расхождения между аппроксимационной моделью Гавриляка – Негами для γ^* ($\tau_{\text{расч.}} = 0,1 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,44$, $\beta = 0,57$, $\epsilon'_\infty = 493$, $\epsilon''_\infty = 2$, $\gamma_s = 17,97 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_\infty = 467,4 \cdot 10^{-4}$) и для ϵ^* ($\tau_{\text{расч.}} = 0,42 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,2$, $\beta = 0,85$, $\epsilon_\infty = 399$, $\epsilon_s = 22439$, $\gamma_{st} = 20 \cdot 10^{-4}$).

Fig. 4. Dependences $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (a) and $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$, $M''(M')$ (б) of KNN_{1разрез} ceramics at 500 °С. The discrepancies between Havriliak-Negami approximation models for γ^* ($\tau_{\text{расч.}} = 0,1 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,44$, $\beta = 0,57$, $\epsilon'_\infty = 493$, $\epsilon''_\infty = 2$, $\gamma_s = 17,97 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_\infty = 467,4 \cdot 10^{-4}$) and ϵ^* ($\tau_{\text{расч.}} = 0,42 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,2$, $\beta = 0,85$, $\epsilon_\infty = 399$, $\epsilon_s = 22439$, $\gamma_{st} = 20 \cdot 10^{-4}$) are shown by arrows (↑).

Ответ на вопрос о возможности аппроксимирования плавно уходящей вверх экспериментальной зависимости $\gamma'(f)$ при $\omega \rightarrow \infty$ (ВЧ-область) не является очевидным. Если на поведение зависимости $\epsilon''/\epsilon_0(f)$ влияет сквозная проводимость, для учета которой добавляется сингулярный член, то, вероятно, и на зависимость $\gamma''(f)$ также влияет сквозная проводимость. На основе экспериментальных данных и формулы (11) были получены следующие выражения:

$$\gamma'' = \gamma'' + \epsilon''_{\infty} \omega \epsilon_0, \quad (12)$$

$$\gamma''_{st} = \epsilon'_{\infty} \omega \epsilon_0, \quad (13)$$

где γ''_{st} – значения γ'' при $\omega \rightarrow 0$; $\epsilon'_{\infty} \omega \epsilon_0$ – дополнительный член, показывающий вклад сквозной проводимости в γ'' ; ϵ'_{∞} – значения ϵ' при $\omega \rightarrow \infty$.

Если для аппроксимации $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$ и $\gamma'(f)$, а также $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$, $M''(M')$ использовать скорректированную модель Гавриляка – Негами (7) и полученные выражения (10)–(13), то видно, что расхождение с экспериментальными точками практически полностью отсутствует в отличие от модели (1) с использованием сингулярного члена (3) (рис. 2а, б). Отметим, что при использовании данной модели варьирование параметров распределения α , β , и $\epsilon'_{\infty} \omega \epsilon_0$ влияет на схождение в НЧ-области ($\omega \rightarrow 0$), а введенный дополнительный член $\epsilon''_{\infty} \omega \epsilon_0$ отвечает за поведение расчетной кривой ВЧ-области ($\omega \rightarrow \infty$). При этом дополнительный член $\epsilon''_{\infty} \omega \epsilon_0$ показывает, на сколько усложняется картина релаксационного поведения в ВЧ-области. Полученные параметры в результате использования данной модели, $\tau_{\text{расч.}} = 0,4 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0,28$, $\beta = 0,35$, $\epsilon'_{\infty} = 1614$, $\epsilon''_{\infty} = 12$, $\gamma_s = 11,2 \cdot 10^{-5}$, $\gamma_{\infty} = 75,6 \cdot 10^{-5}$, в принципе соответствуют аналогичным параметрам для модели (1), за исключением α и β .

Если учтем формулу (7) и выражения (11) и (12), то получаем формулу для нового подхода к описанию диэлектрических спектров на основе модели Гавриляка – Негами:

$$\gamma^* = \gamma_{\infty} + \frac{\gamma_s - \gamma_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{\beta}} + \epsilon''_{\infty} \omega \epsilon_0 + i\epsilon'_{\infty} \omega \epsilon_0. \quad (14)$$

Для проверки полученных результатов представленная модель была использована для аппроксимации диэлектрических спектров еще двух объектов – бессвинцовых керамик $\text{KNN}_{1\text{разрез}}$ (рис. 4) и $\text{KNN}_{5\text{разрез}}$ (рис. 5) при температуре 500 °С. Характер представленных на рисунках зависимостей соответствует «сильному» релаксационному процессу в

высокотемпературной области [11; 13; 14]. Видно, что использование новой модели (14) демонстрирует практически полное схождение расчетных кривых с экспериментальными данными. Это говорит о работоспособности данной модели. Стандартная же модель Гавриляка – Негами для ϵ^* с учетом вклада сквозной проводимости имеет достаточную сходимость для описания процессов релаксации, однако в НЧ- и ВЧ-областях сильно расходится с экспериментальной кривой. Это, вероятно, связано с механизмами или явлениями, происходящими в пьезокерамиках в низкочастотной области, ниже 60 Гц, и продолжающимися в инфранизкочастотном диапазоне, что требует дополнительного исследования и анализа. Зависимости $M''(M')$ (рис. 2б, 4б, 5б) при двух моделях практически везде имеют хорошую сходимость и служат для подтверждения правильности сделанных аппроксимаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена теоретическая модель кривых зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\epsilon''/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$, $\gamma''(f)$, позволяющая хорошо описывать экспериментальный набор зависимостей диэлектрических спектров.

Модель Гавриляка – Негами для комплексной электропроводимости γ^* в отличие от модели, записанной для комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* , позволяет получить гораздо более лучшую сходимость диэлектрических спектров в НЧ-области (вклад сквозной проводимости).

Использование дополнительного члена в мнимой части проводимости $\gamma''(f)$ позволяет хорошо описать высокочастотную часть экспериментальной кривой и показывает, насколько усложняется картина релаксационного поведения в ВЧ-области.

Полученные члены действительной (сингулярный) и мнимой (дополнительный) частей в модели Гавриляка – Негами для комплексной электропроводимости γ^* зависят от предельных значений мнимой и действительной частей ϵ^* при $\omega \rightarrow \infty$.

Показано, что в ТР системы ЦТС при $x = 0,50$ до фазового перехода в паразлектрическую область и в ТР системы KNN после фазового перехода формируются максимумы $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, которые обусловлены «сильной» релаксацией.

Получены выражения, позволяющие производить аппроксимацию экспериментальных спектров с высокой точностью в диапазоне частот от 1 до 10^8 Гц.

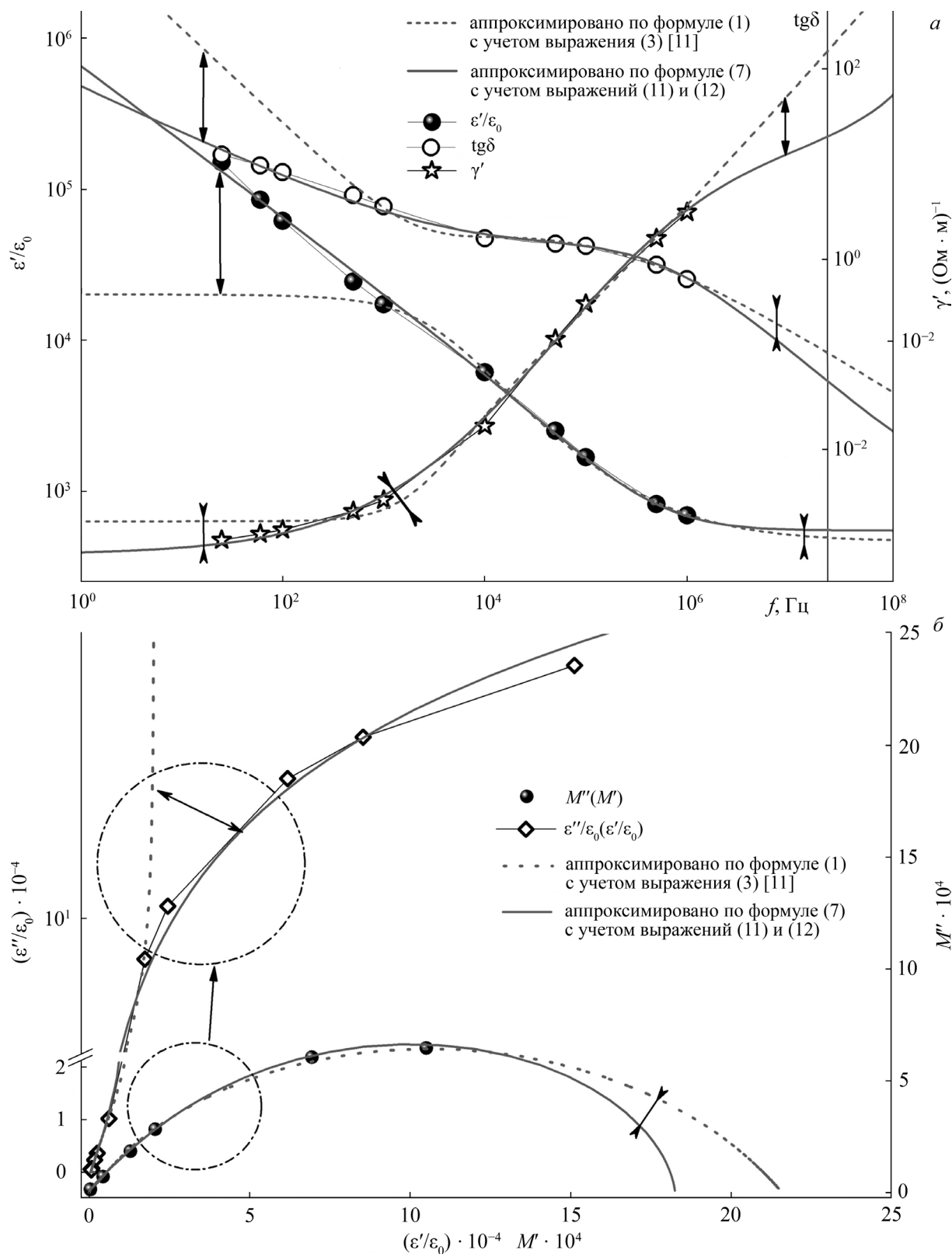


Рис. 5. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (а) и $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$, $M''(M')$ (б) керамики $\text{KNN}_{\text{срез}}$ при температуре 500 °С. Стрелками (↓) показаны расхождения между аппроксимационной моделью Гавриляка – Негами для γ^* ($\tau_{\text{расч}} = 0,53 \cdot 10^{-6}$, $\alpha = 0,5$, $\beta = 0,68$, $\epsilon'_\infty = 548$, $\epsilon''_\infty = 2$, $\gamma_s = 24 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_\infty = 442,7 \cdot 10^{-4}$) и для ϵ^* ($\tau_{\text{расч}} = 0,42 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,22$, $\beta = 0,84$, $\epsilon_\infty = 463$, $\epsilon_s = 20168$, $\gamma_{st} = 30 \cdot 10^{-4}$).

Fig. 5. Dependences $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (a) and $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$, $M''(M')$ (б) of $\text{KNN}_{\text{срез}}$ ceramics at 500 °С. The discrepancies between Havriliak-Negami approximation models for γ^* ($\tau_{\text{расч}} = 0,53 \cdot 10^{-6}$, $\alpha = 0,5$, $\beta = 0,68$, $\epsilon'_\infty = 548$, $\epsilon''_\infty = 2$, $\gamma_s = 24 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_\infty = 442,7 \cdot 10^{-4}$) and ϵ^* ($\tau_{\text{расч}} = 0,42 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,22$, $\beta = 0,84$, $\epsilon_\infty = 463$, $\epsilon_s = 20168$, $\gamma_{st} = 30 \cdot 10^{-4}$) are shown by arrows (↓).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. профессору Л.А. Резниченко. Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-08-01724 А в рамках госзадания Южного научного центра РАН, № госрегистрации проекта 01201354240, на оборудовании Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханиче-

ские и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета и Центра коллективного пользования «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)», а также при поддержке Минобрнауки России: проекты № 3.6371.2017/8.9, № 3.6439.2017/8.9 (базовая часть государственного задания).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ravez J., Simon A. 2001. Some solid state chemistry aspects of lead-free relaxor ferroelectrics. *J. Solid State Chem.* 162(2): 260–265. doi: 10.1006/jssc.2001.9285
2. Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Резниченко Л.А. 2015. Датчики детонации на основе бессвинцовых композиционных сегнетопьезоматериалов. *Конструкции из композиционных материалов.* 4: 81–83.
3. Nahm S. *Lead-free piezoelectric material for vehicle knock sensor, method for manufacturing same, and vehicle knock sensor comprising same. Patent WO 2015163685 (A1), South Korea, 29.10.2015.*
4. Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Садыков Х.А. 2015. *Датчик детонации. Патент РФ № 158291.* Заявитель и патентообладатель Южный федеральный университет, № заявки 2015132986. Заявл. 06.08.2015, опубл. 27.12.2015. Бюл. № 36.
5. Андрушина И.Н., Андрушин К.П., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Юрасов Ю.И. 2010. Диэлектрическая спектроскопия твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.495 \leq x \leq 0.51$) в диапазоне температур 100–300 К и частот ($1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^7$) Гц. *Известия РАН. Серия физическая.* 74(8): 1178–1180.
6. Волков А.С., Копосов Г.Д., Перфильев Р.О., Тягунин А.В. 2018. Анализ экспериментальных результатов по модели Гавриляка–Негами в диэлектрической спектроскопии. *Оптика и спектроскопия.* 124(2): 206–209. doi: 10.21883/OS.2018.02.45525.200-17
7. Navriiliak S., Negami S. 1966. A complex plane analysis of α dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C.* 14(1): 99–117. doi: 10.1002/polc.5070140111
8. Турик А.В., Радченко Г.С., Чернобабов А.И., Турик С.А., Супрунов В.В. 2006. Диэлектрические спектры неупорядоченных сегнетоактивных систем: поликристаллы и композиты. *Физика твердого тела.* 48(6): 1088–1090.
9. Dissado L.A., Hill R.M. 1979. Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems. *Nature.* 279(5715): 685–689. doi: 10.1038/279685a0
10. Богатин А.С., Турик А.В., Андреев Е.В., Игнатова Ю.А., Ковригина С.А., Богатина В.Н. 2012. Релаксационные поляризации в диэлектриках при распределении релаксаторов Диссадо–Хилла. *Письма в ЖТФ.* 38(2): 58–64.
11. Богатин А.С., Турик А.В. 2013. *Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной электропроводностью.* Ростов н/Д, Феникс: 256 с.
12. Yeung Y.Y., Shin F.G. 1991. Pulse response functions of dielectric susceptibility. *Journal of Materials Science.* 26(7): 1781–1787. doi: 10.1007/BF00543602
13. Богатин А.С., Турик А.В., Ковригина С.А., Богатина В.Н., Андреев Е.В. 2010. Причина разделения релаксационных процессов поляризации на сильные и слабые. *Известия РАН. Серия физическая.* 74(8): 1115–1117.
14. Богатин А.С., Турик А.В., Богатина В.Н., Ковригина С.А., Андреев Е.В. 2011. Сильные и слабые процессы релаксационной поляризации в твердых диэлектриках. *Известия РАН. Серия физическая.* 75(10): 1498–1500.
15. Богатин А.С., Лисица И.В., Богатина С.А. 2002. Влияние сквозной проводимости на определение характеристик процессов релаксационной поляризации. *Письма в ЖТФ.* 28(18): 61–66.
16. Богатин А.С. 2012. Релаксационные поляризации: сильные и слабые процессы. *Физика твердого тела.* 54(1): 59–65.
17. Богатин А.С., Андреев Е.В., Ковригина С.А., Игнатова Ю.А., Буланова А.Л. 2015. Определение параметра релаксационной поляризации в диэлектриках с большой электропроводностью. *Известия РАН. Серия физическая.* 79(6): 812–814. doi: 10.7868/S0367676515060046
18. Богородицкий Н.П., Волокобинский Ю.М., Воробьев А.А., Тареев Б.М. 1965. *Теория диэлектриков.* М., Энергия: 342 с.
19. Андреев Е.В. 2015. *Релаксационная поляризация в диэлектриках с большой сквозной электропроводностью. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.* Ростов н/Д: 359 с.
20. Юрасов Ю.И. *Автоматический измерительный стенд электрофизических параметров сегнето-пьезоматериалов в широком интервале температур и частот. Патент РФ № 66552.* Заявитель и патентообладатель Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), № заявки 2007102548. Заявл. 23.01.2007, опубл. 21.05.2007. Бюл. № 25.
21. Павленко А.В., Юрасов Ю.И. *Автоматический стенд для измерения диэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов. Патент РФ №119894.* Заявитель и патентообладатель Южный федеральный университет, № заявки 2012124140. Заявл. 08.06.12, опубл. 27.08.2012. Бюл. № 24.
22. Юрасов Ю.И. 2007. *Программа для проведения расчета мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости по формулам Коула – Коула, Дэвидсона – Коула, Дебая и Гавриляка – Негами (Анализ Коула – Коула ЮКОМП 4.0). Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ РФ, № 2007611184.*

23. Павленко А.В., Турик А.В., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Константинов Г.М. 2011. Диэлектрическая релаксация в керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. *Физика твердого тела*. 53(9): 1773–1776.

REFERENCES

1. Ravez J., Simon A. 2001. Some solid state chemistry aspects of lead-free relaxor ferroelectrics. *J. Solid State Chem.* 162(2): 260–265. doi: 10.1006/jssc.2001.9285
2. Yurasov Yu.I., Pavlenko A.V., Verbenko I.A., Sadykov H.A., Reznichenko L.A. 2015. Knock sensors based on lead-free piezoceramics. *Konstruktii iz kompozitsionnykh materialov*. 4: 81–83. (In Russian).
3. Nahm S. 2015. *Lead-free piezoelectric material for vehicle knock sensor, method for manufacturing same, and vehicle knock sensor comprising same*. Patent WO 2015163685 (A1), South Korea, 29.10.2015.
4. Yurasov Yu.I., Pavlenko A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Sadykov H.A. *Datchik detonatsii*. Patent RF, № 158291. [Knock sensor: Patent of the Russian Federation No 158291]. Applicant and rights holder Southern Federal University, application number 2015132986. The date of application 6 August 2015, published 27 December 2015. (In Russian).
5. Andryushina I.N., Andryushin K.P., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Yurasov Yu.I. 2010. Dielectric spectroscopy of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ solid solutions ($0.495 \leq x \leq 0.51$) in a temperature range of 100–300 K at frequencies from 1×10^{-2} to 2×10^7 Hz. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 74(8): 1127–1129. doi: 10.3103/S1062873810080265
6. Volkov A.S., Koposov G.D., Perfil'ev R.O., Tyagunin A.V. 2018. Analysis of experimental results by the Havriliak–Negami model in dielectric spectroscopy. *Optics and Spectroscopy*. 124(2): 202–205. doi: 10.1134/S0030400X18020200
7. Havriliak S., Negami S. 1966. A complex plane analysis of α dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C*. 14(1): 99–117. doi: 10.1002/polc.5070140111
8. Turik A.V., Radchenko G.S., Chernobabov A.I., Turik S.A., Suprunov V.V. 2006. Dielectric spectra of disordered ferroelectric systems: polycrystals and composites. *Physics of the solid state*. 48(6): 1157–1159. doi: 10.1134/S1063783406060436
9. Dissado L.A., Hill R.M. 1979. Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems. *Nature*. 279(5715): 685–689. doi: 10.1038/279685a0
10. Bogatin A.S., Turik A.V., Andreev E.V., Ignatova Yu.A., Kovrigina S.A., Bogatina V.N. 2012. Relaxation polarizations in dielectrics with Dissado-Hill relaxator distribution. *Technical Physics Letters*. 38(1): 82–84. doi: 10.1134/S1063785012010208
11. Bogatin A.S., Turik A.V. 2013. *Protsessy relaksatsionnoy polarizatsii v dielektrikakh s bolshoy skvoznoy electroprovodnost'yu*. [Processes of relaxation polarization in dielectrics with large through conductivity]. Rostov-on-Don, Feniks: 256 p. (In Russian).
12. Yeung Y.Y., Shin F.G. 1991. Pulse response functions of dielectric susceptibility. *Journal of Materials Science*. 26(7): 1781–1787. doi: 10.1007/BF00543602
13. Bogatin A.S., Turik A.V., Kovrigina S.A., Bogatina V.N., Andreev E.V. 2010. The reason for division of polarization relaxation processes into strong and weak. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 74(8): 1066–1068. doi: 10.3103/S1062873810080083
14. Bogatin A.S., Turik A.V., Bogatina V.N., Kovrigina S.A., Andreev E.V. 2011. Strong and weak polarization relaxation processes in solid dielectrics. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 75(10): 1413–1415. doi: 10.3103/S1062873811100030
15. Bogatin A.S., Lisitsa I.V., Bogatina S.A. 2002. The effect of percolation conductivity on the characteristics of relaxation polarization processes. *Technical Physics Letters*. 28(9): 779–781. doi: 10.1134/1.1511783
16. Bogatin A.S. 2012. Relaxation polarizations: strong and weak processes. *Physics of the Solid State*. 54(1): 62–69. doi: 10.1134/S1063783412010064
17. Bogatin A.S., Andreev E.V., Kovrigina S.A., Ignatova Yu.A., Bulanova A.L. 2015. Determining the relaxation polarization parameters in dielectrics with high electrical conductivity. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 79(6): 729–731. doi: 10.3103/S1062873815060040
18. Bogoroditskiy N.P., Volokobinskiy Yu.M., Vorob'ev A.A., Tareev B.M. 1965. *Teoriya dielektrikov*. [Theory of dielectrics]. Moscow, Energiya: 342 p. (In Russian).
19. Andreev E.V. 2015. *Relaksatsionnaya polarizatsiya v dielektrikakh s bolshoy skvoznoy electroprovodnost'yu*. [Relaxation polarization in dielectrics with large through conductivity. PhD Thesis]. Rostov-on-Don: 359 p. (In Russian).
20. Yurasov Yu.I. 2007. *Avtomaticheskii izmeritel'nyy stend elektrofizicheskikh parametrov segneto-p'yezomaterialov v shirokom intervale temperatur i chastot*. Patent RF № 66552. [Automatic measuring bench of electrophysical parameters of ferro-piezomaterials in a wide range of temperatures and frequencies. Patent of the Russian Federation No 66552]. Applicant and rights holder South-Russian State Technical University, application number 2007102548. The date of application 23 January 2007, published 21 May 2007. Bul. № 25. (In Russian).
21. Pavlenko A.V., Yurasov Yu.I. *Avtomaticheskii stend dlya izmereniya dielektricheskikh parametrov p'yezoelektricheskikh materialov*. Patent RF № 119894. [Automatic test bench for measuring dielectric parameters of piezoelectric materials. Patent of the Russian Federation No 119894]. Applicant and rights holder Southern Federal University, application number 2012124140. The date of application 8 June 2012, published 27 August 2012. Bul. № 24. (In Russian).
22. Yurasov Yu.I. 2007. *Programma dlya provedeniya rascheta mnimoy i deystvitel'noy chastey dielektricheskoy pronitsayemosti po formulam Koula – Koula, Devidsona – Koula, Debaya i Gavril'yaka – Negami (Analiz Koula – Koula YUKOMP 4.0). Svidetel'stvo ob ofitsial'noy registratsii programmy dlya EVM RF, № 2007611184*. [Calculation of imaginary and real parts of dielectric permittivity according to the formulas of Cole-Cole, Davidson-Cole, Debye and Havriliak-Negami (Cole-Cole analysis YUKOMP 4.0), No 2007611184]. (In Russian).
23. Pavlenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Konstantinov G.M. 2011. Dielectric relaxation in the $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics. *Physics of the Solid State*. 53(9): 1872–1875. doi: 10.1134/S106378341109023X

Поступила 20.08.2018