ФИЗИКА

УДК 537.226.4: 519.673 DOI: 10.7868/S25000640190104

ПАРАМЕТР ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

© 2019 г. Ю.И. Юрасов^{1, 2}, А.В. Назаренко¹

Аннотация. Проведено сравнение результатов различных аппроксимационных моделей описания частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, тангенса угла потерь $tg\delta(f)$ и электропроводности $\gamma'(f)$ и $\gamma''(f)$ нелинейных диэлектриков. В качестве объекта исследования был выбран классический сегнетоэлектрический материал системы ЦТС при x = 0,50. На основе анализа температурно-частотных зависимостей «эмпирических» параметров α и β выявлена закономерность, позволяющая рассчитывать их значения. Установлена новая взаимосвязь $\gamma_{\infty}^* = \gamma_0^* e^{aEakT}$ через параметр α , позволяющая связать температурную и частотные зависимости комплексной электропроводности γ_{∞}^* при $\omega \to \infty$ и γ_0^* при $\omega \to 0$ в аппроксимационных моделях Гавриляка – Негами и в новой модели для описания комплексной электропроводности γ^* . Установлено, что α является параметром температурно-частотного распределения диэлектрических потерь. С использованием полученных выражений предложено новое теоретическое описание экспериментальных спектров, имеющих релаксационный характер. Использование новой модели позволяет с высокой точностью описывать набор изучаемых спектров, включая ВЧ- и НЧ-области, в диапазоне частот от 10^{-3} до 10^8 Гц.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, нелинейный диэлектрик, сквозная проводимость, релаксация, модель Гавриляка – Негами, комплексная электропроводность, ЦТС.

TEMPERATURE-FREQUENCY PARAMETER OF DIELECTRIC LOSSES DISTRIBUTION IN NONLINEAR DIELECTRICS

Yu.I. Yurasov^{1, 2}, A.V. Nazarenko¹

Abstract. A comparison of the results of various approximation models describing the frequency dependences of the dielectric constant $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ and $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, the tangent of the loss angle $tg\delta(f)$ and the electrical conductivity $\gamma'(f)$ and $\gamma''(f)$ of nonlinear dielectrics is made. The classic ferroelectric material of the PZT system with x = 0.50 was chosen as the object of study. Based on the analysis of temperature-frequency dependences of the "empirical" parameters α and β , a regularity has been revealed that allows them to be calculated. A new relationship $\gamma_{\infty}^* = \gamma_0^* e^{\alpha Ea/kT}$ has been established through the parameter α , which allows to relate the temperature and frequency dependences of the complex electrical conductivity γ_{∞}^* as $\omega \to \infty$ and γ_0^* as $\omega \to 0$ in the Havriliak-Negami approximation models and in the new model for the description of the complex electrical conductivity γ^* . It is shown that α is a parameter of the temperature-frequency distribution of dielectric losses. Using the obtained expressions, a new theoretical description of experimental spectra having a relaxation character was proposed. It has been proven that the use of the new model makes it possible to accurately describe the set of studied spectra, including the high and low frequencies, in the frequency range from 10^{-3} to 10^8 Hz.

Keywords: ferroelectrics, nonlinear dielectrics, reach-through conductivity, relaxation, Havriliak-Negami model, complex conductivity, PZT.

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

ВВЕДЕНИЕ

Изучением релаксорных свойств сегнетопьезокерамик во всем мире занимаются уже более 50 лет. За это время были созданы многочисленные объекты, обладающие уникальными свойствами и совокупностью сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и оптических свойств. Для описания происходящих в них физических процессов разработано множество теорий и моделей, среди которых можно отметить законы Аррениуса (1) и Фогеля – Фулчера [1; 2]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}},\tag{1}$$

где E_a – энергия активации; τ_0 – характеристическое время релаксации; k – постоянная Больцмана ($k = 8,61 \cdot 10^{-5}$ эВ/К); Т – температура, К.

Также существует множество аппроксимационных моделей, которые имеют достаточные сходимости для описания частотного поведения диэлектрической проницаемости. У каждой из них есть свои достоинства и недостатки. При этом для полного описания спектра применяется множество вариаций, в которых используются так называемые эмпирические («подгоночные») параметры распределения α и β , которые имеют в основном расплывчатые физические понятия. Например, обобщенная



Рис. 1. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ пьезокерамик ЦТС при T = 20-700 °С и $f = 1-10^6$ Гц. Стрелки указывают направление роста f. На вставке показана зависимость tg $\delta(T)$.

Fig. 1. Dependences $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ of PZT ceramics at T = 20-700 °C and $f = 1-10^6$ Γц. Arrows indicate the direction of frequency *f* growth. Dependence tgδ(*T*) is shown in the pasted picture.

модель Гавриляка – Негами (2), из которой можно получить законы Дебая ($\alpha = 0, \beta = 1$), Коула – Коула ($0 \le \alpha \le 1, \beta = 1$) и Дэвидсона – Коула ($\alpha = 0, 0 \le \beta \le 1$) [2–4]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i \,\omega \tau)^{1-\alpha})^{\beta}}, \qquad (2)$$

где $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ – полная комплексная диэлектрическая проницаемость; $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, рад/с; ε_s – значения ε при $\omega \to 0$ (низкочастотная (НЧ) область); ε_{∞} – значения ε при $\omega \to \infty$ (высокочастотная (ВЧ) область); τ – наиболее вероятное время релаксации, с.

На протяжении многих лет ученые мира используют модель (2) для описания диэлектрических спектров в различных областях науки и техники, таких как медицина, гидродинамика, геофизика, исследование новых наноматериалов методами диэлектрической спектроскопии и др. Она удобна своей относительной простотой и достоверностью полученных данных. Именно поэтому на ее основе нами была получена новая модель описания комплексной удельной электропроводности, которая имеет более высокую сходимость в ВЧ- и НЧ-областях [5]:

$$\gamma^* = \gamma_{\infty} + \frac{\gamma_s - \gamma_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{\beta}} + \varepsilon_{\infty}'' \,\omega\varepsilon_0 + i\varepsilon_{\infty}' \,\omega\varepsilon_0, \quad (3)$$

где $\gamma^* = \gamma' + i\gamma''$ – полная комплексная электропроводность; $\varepsilon''_{\infty}\omega\varepsilon_0$ – сингулярный член, показывающий вклад сквозной проводимости в γ' ; ε''_{∞} – значения ε'' при $\omega \to \infty$; $\varepsilon'_{\infty}\omega\varepsilon_0$ – дополнительный член; ε'_{∞} – значения ε' нения ε' при $\omega \to \infty$.

При этом в различной литературе имеется множество попыток построения корреляционных зависимостей, связанных с α и β , но, к сожалению, до настоящего времени проследить четкие закономерности этих параметров до конца не получалось, и их интерпретация так и остается эмпирической [2–4]. Таким образом, цель данной работы – выявление общих закономерностей и уточнение физического смысла параметров распределения α и β .

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся изготовленный в Центре коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону) наиболее характерный образец системы ЦТС при *x* = 0,50 [5]. На рисунке 1 представлены его температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)|_f$ в широких интервалах внешних воздействий (T = 20-700 °С и $f = 20-10^6$ Гц). Расчет и аппроксимацию моделей релаксационных процессов в диэлектрических спектрах осуществляли с помощью разработанной программы на ЭВМ [6].

МЕТОДИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Для установления корреляционных зависимостей был проведен анализ частотных спектров $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $tg\delta(f)$, $\gamma'(f)$, $\gamma''(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ твердого раствора керамики ЦТС с x = 0,50 в диапазоне температур 181–401 °С с помощью нового подхода с использованием формулы (3). Пример и результаты аппроксимаций керамики ЦТС с x = 0,50 при температуре 281 °С представлены в работе [5]. Рассчитанные параметры при первой аппроксимации (аппроксимация № 1) приведены в таблице 1.

Предварительный анализ температурного поведения параметра α (рис. 2) показал, что существует корреляция между ним и tgδ, взятым на отдельной частоте (рис. 1, вставка). Так как tgδ = $\varepsilon''/\varepsilon'$ и полученный К. Коулом и Р. Коулом [7] параметр α связаны с углом векторного сложения нормалей диэлектрических проницаемостей ε' , ε'' при $\omega \to 0$ (рис. 3*a*), можно ожидать похожего поведения и в зависимостях $\varepsilon'_{\infty}/\varepsilon''_{\infty}(T)$, $\gamma'_{st}/\gamma''_{st}(T)$ (рис. 2). С учетом сильного различия величин диэлектрической проницаемости и проводимости, а также экспоненциального характера температурной зависимости электропроводности [2] значения построены в логарифмическом виде:

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{L_a}{kT}},\tag{4}$$

где γ_0 – величина, зависящая от природы диэлектрика.



Рис. 2. Температурные зависимости α , $\ln(\varepsilon'_{\alpha}/\varepsilon''_{\alpha})$, $\ln(\gamma'_{st}/\gamma''_{st})$. **Fig. 2.** Temperature dependences of α , $\ln(\varepsilon'_{\alpha}/\varepsilon''_{\alpha})$, $\ln(\gamma'_{st}/\gamma''_{st})$.

Для проверки выполнения закона Аррениуса (1) и подтверждения удельной электропроводности (4) были построены зависимости, представленные на рисунке 4, по которым были найдены энергии активации E_s .

Из рисунка 2 видно, что зависимости α и $\ln(\varepsilon'_{\alpha}/\varepsilon''_{\infty})$ имеют идентичный характер, поэтому для наглядности приведено их соотношение. Как оказалось, оно хорошо коррелирует с температурной зависимостью $\ln(\gamma''_{st}/\gamma''_{st})(T)$. Это стало первым шагом на пути сомнений, является ли параметр α только эмпирическим («подгоночным»). В результате долгого процесса поиска посредством многочисленных экспериментальных подборок были выявлены три подходящих соотношения, которые могли бы выступать в качестве α :

$$\alpha_{\text{\tiny SMIII}} = \frac{1}{\frac{2\ln(T)}{\ln(Q_{\infty})} - \frac{1}{\mathrm{tg}\delta_{st}}}, \qquad (5)$$

<i>T</i> , ℃	α	β	$ au, ext{ } ext{ }$	$\gamma'_{st}, \ (\mathrm{OM}\cdot\mathrm{M})^{-1} \ (\Omega\cdot\mathrm{m})^{-1}$	$\gamma'_{\infty}, \ (\mathrm{Om}\cdot\mathrm{m})^{-1} \ (\Omega\cdot\mathrm{m})^{-1}$	$\gamma''_{st}, \ (\mathrm{Om}\cdot\mathrm{m})^{-1} \ (\Omega\cdot\mathrm{m})^{-1}$	٤′∞	٤″∞
181	0,6	0,78	0,021	5,93 · 10 ⁻⁷	4,61 · 10 ⁻⁶	$1,73 \cdot 10^{-7}$	961	4,9
201	0,62	0,78	0,0092	$7,56 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$3,22 \cdot 10^{-7}$	1035	6,6
221	0,32	1	0,0046	$4,09 \cdot 10^{-6}$	9,79 · 10 ⁻⁶	$3,80 \cdot 10^{-8}$	1155	8
241	0,58	1	0,0028	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$4,14 \cdot 10^{-5}$	9,06 · 10 ⁻⁷	1247	9,2
261	0,34	1	0,0006	$2,33 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$	1434	11
281	0,28	0,35	0,0004	$1,1 \cdot 10^{-4}$	7,69 · 10 ⁻⁴	$2,86 \cdot 10^{-6}$	1614	12
321	0,26	1	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$13,63 \cdot 10^{-4}$	51,81 · 10 ⁻⁴	$3,01 \cdot 10^{-7}$	2458	82
381	0,4	1	$1,70 \cdot 10^{-7}$	74,58 · 10 ⁻⁴	$40,43 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	17479	945
401	0,49	1	$4,50 \cdot 10^{-8}$	$12,55 \cdot 10^{-3}$	75,29 · 10 ⁻⁷	$1,07 \cdot 10^{-7}$	10840	501

Таблица 1. Экспериментальные значения, полученные при T = 181-401 °C, и рассчитанные по формуле (3) параметры **Table 1.** Experimental values obtained at T = 181-401 °C, and parameters calculated by the formula (3)

НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Том 15 № 1



Рис. 3. Реконструкция диаграмм Коула – Коула по работам [7; 8] для классического сегнетоэлектрика (a) и нелинейного диэлектрика (δ). **Fig. 3.** Cole-Cole diagrams reconstruction [7; 8] for classic ferroelectrics (a) and nonlinear dielectrics (δ).



Puc. 4. Температурная зависимость $\ln(\tau)$. На врезке представлены зависимости параметров электропроводности от температуры $1/\ln(\gamma'_{st})$, $1/\ln(\gamma''_{st})$ при $\omega \to 0$.

Fig. 4. A temperature dependence of $\ln(\tau)$. The temperature dependences of $1/\ln(\gamma'_{st})$, $1/\ln(\gamma''_{st})$ parameters of conductivity at $\omega \to 0$ are in the additional picture.

$$\alpha_{_{\rm 3MII2}} = \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon_{\infty}'}{\varepsilon_{\infty}''}\right)}{2\ln(T)} = \frac{\ln(Q_{\infty})}{2\ln(T)},\tag{6}$$

$$\alpha_{_{\mathcal{B}M\Pi3}} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\gamma'_{st}}{\gamma''_{st}}\right)} = \frac{1}{\ln(\mathrm{tg}\delta_{st})},\tag{7}$$

где Q_{∞} – добротность при $\omega \to \infty$; tg δ_{st} – тангенс угла диэлектрических потерь при $\omega \to 0$.

Из выражений (5)–(7) видно, что каждый из полученных параметров, $\alpha_{_{3M\Pi}1}$, $\alpha_{_{3M\Pi}2}$, $\alpha_{_{3M\Pi}3}$, косвенно определяется распределением времен релаксации в нелинейном диэлектрике через значения добротности и/или диэлектрические потери на граничных частотах измерения.

Температурные зависимости соотношений (5)–(7) представлены на рисунке 5. Все зависимости демонстрируют достаточную сходимость «подгоночного» параметра α и расчетных величин. Логично было бы предположить, что именно параметр α_{3Mn1} является искомой физической величиной, так как он точнее описывает поведение полученных при аппроксимации № 1 значений параметра α . Однако необходимо принять во внимание тот факт, что изначально значения α «подгонялись» вручную, то есть зависели только от человеческого фактора. Поэтому особое внимание вызывает параметр $\alpha_{_{3Mn2}}$, рассчитанный по формуле (6).

Для подтверждения выдвинутой теории была сделана повторная аппроксимация \mathbb{N} 2 спектров твердых растворов (TP) системы ЦТС при x = 0,50 в том же интервале температур (181–401 °C) с использованием выведенных эмпирических формул (3) и (6) (рис. 1, 2). При этом параметр α уже не был «подгоночным», а был заменен на параметр $\alpha_{_{Эмп2}}$ и автоматически рассчитывался в процессе аппроксимации. Второй параметр β , входящий в (3), как и в первом случае, подбирался эмпирически. Сходимость экспериментальных и теоретических кривых улучшилась, и в результате были получены новые значения параметров α и β . На рисунке 6 приведено сравнение результатов аппроксимаций \mathbb{N} 1 и 2.

Как видно, параметр α уже не имеет сильных разбросов, как при аппроксимации № 1. Также можно отметить, что параметр $\beta_{N_{2}2}$, полученный при аппроксимации № 2, имеет более выраженную зависимость от температуры. Очевидно, это связано с тем, что вариация одного параметра вместо двух упрощает поиск решений во много раз. Это очень важный фактор для реализации автоматиче-

НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Том 15 № 1



Рис. 5. Температурные зависимости α при аппроксимации № 1 и по формулам (5)–(7).

Fig. 5. Temperature dependences of
$$\alpha$$
 after approximation No. 1 and using (5)–(7) formulas.

ского процесса аппроксимации диэлектрических спектров. Поэтому аппроксимация № 2 проходит быстрее и точнее. Проанализировав зависимость $\beta_{Ne 2}(T)$, можно заметить, что она особым образом коррелирует с $\alpha_{Ne2}(T)$. Так как параметр β , введенный Дэвидсоном и Коулом [8], так же как и α , связан с угловыми коэффициентами на диаграмме Коула – Коула (рис. 3), он не может быть произвольно



Рис. 6. Температурные зависимости параметров α и β , полученных при аппроксимациях № 1, 2.

Fig. 6. Temperature dependences of α and β obtained at approximations No. 1, 2.

подбираемым. С геометрической точки зрения очевидно, что при изменении соотношения мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости чтобы параметр β увеличился, параметр α должен пропорционально уменьшаться. Поэтому начался поиск возможных расчетных значений для параметра β .

В литературных источниках было найдено уравнение Фаусса – Кирквуда (8), связывающее параметр β с распределением времен релаксации Коула – Коула (α) [9]:

$$\beta \sqrt{2} = \frac{1 - \alpha}{\cos\left(\pi \frac{1 - \alpha}{4}\right)}.$$
(8)

Несмотря на то, что соотношение (8) кажется логичным решением проблемы, его использование не дало желаемого результата. Сходимость кривых сильно ухудшилась, а в некоторых случаях теоретическая линия была совсем далека от экспериментальной. Таким образом, расчет параметра β с использованием (8) себя не оправдал. Поэтому был проведен аналитический анализ значений $\alpha_{Ne 2}$ и $\beta_{Ne 2}$.

Было замечено, что при повышении температуры сумма α_{Ne2} и β_{Ne2} становится все ближе к 1. С учетом того, что β_{Ne2} определялся эмпирически, было сделано следующее предположение: сумма α и β всегда должна быть равна 1. Тогда для параметра β получаем выражение:

$$\beta = 1 - \alpha. \tag{9}$$

Как оказалось, такое простое решение (9) в совокупности с (6) полностью удовлетворяет аппроксимации с использованием модели (3). Осталось лишь одно сомнение – соотношение (6) было получено в результате эмпирической подборки расчетных значений α и не может безосновательно использоваться в расчетах для реальных объектов. Поэтому необходимо было разобраться, что собой представляет параметр распределения α .

Для этого формула (6) была преобразована следующим образом:

$$\ln(Q_{\infty}) = 2\alpha \ln(T),$$

$$Q_{\infty} = e^{2\alpha \ln(T)},$$

$$\frac{\gamma''_{\infty}}{\gamma'_{\infty}} = e^{2\alpha \ln(T)},$$

$$\gamma'_{\infty} = \gamma''_{\infty} e^{-2\alpha \ln(T)}.$$
(10)

Полученное выражение (10) схоже с формулой (4), причем под экспонентой вместо E_s/kT стоит эле-

мент 2 α ln(*T*), а зависимость в нашем случае справедлива для мнимой части электропроводности γ'' . Для температурной зависимости электропроводности TP системы ЦТС при *x* = 0,50 в интервале температур 181–401 °C по формуле (4) нами ранее были подсчитаны энергии активации для действительной и мнимой частей электропроводности (рис. 4): *E*_a = 0,49 эВ для температур 181–281 °C. Проверим, насколько выражения *E*_a/*kT* и 2 α ln(*T*) соизмеримы. Возьмем, например, температуру *T* = 201 °C = 474 К из данного диапазона:

$$\frac{0,499B}{8,61\cdot 10^{-5}9B\cdot 474K} \sim 2\alpha \ln(474K) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 12,01 \sim 12,32\alpha.$$
(11)

Параметр α специально не подставлялся, так как именно его роль мы пытаемся определить. Как видно, значения оказались близкими, поэтому можно предположить, что изначально в формуле (6) экспериментально нам удалось подобрать соотношение, соизмеримое с показателем степени теоретической функции зависимости электропроводности от температуры (4). Исходя из этого, были сделаны предположения, представленные ниже.

Попробуем записать выражение (4) в виде распределения комплексной электропроводности по частотам в зависимости от температуры с использованием параметра α следующим образом:

$$\gamma_{\infty}^{*} = \gamma_{0}^{*} e^{\alpha \frac{E_{a}}{kT}}, \qquad (12)$$

где γ_{∞}^* – комплексная проводимость при $\omega \to \infty$ (например, в нашем случае $\omega \to 2\pi 10^8$ Гц); γ_0^* – комплексная проводимость при $\omega \to 0$ ($\gamma_0^* = \gamma_{st}^*$) (например, в нашем случае $\omega \to 2\pi 10^{-3}$ Гц).

Преобразуем выражение (11), избавившись от экспоненты:

$$\ln\left(\frac{\gamma_{\infty}^{*}}{\gamma_{0}^{*}}\right) = \alpha \frac{E_{a}}{kT} \Rightarrow \ln\left(\gamma_{\infty}^{*} + i\gamma_{\infty}^{*}\right) - \ln\left(\gamma_{0}^{*} + i\gamma_{0}^{*}\right) = \alpha \frac{E_{a}}{kT}.$$

Далее разложим комплексный логарифм по правилу $Re(\ln(x+iy)) = \frac{1}{2}\ln(x^2+y^2)$ и получим следующее выражение:

$$\frac{1}{2}\ln(\gamma_{\infty}^{\prime 2} + \gamma_{\infty}^{\prime 2}) - \frac{1}{2}\ln(\gamma_{0}^{\prime 2} + \gamma_{0}^{\prime 2}) = \alpha \frac{E_{a}}{kT}.$$
 (13)

Произведем алгебраические преобразования над выражением (13):

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\gamma'_{\infty}^{2}}{\gamma''_{0}^{2}} \frac{\left(1 + \frac{\gamma''_{\infty}^{2}}{\gamma'_{\infty}^{2}}\right)}{\left(1 + \frac{\gamma'_{0}^{2}}{\gamma''_{0}^{2}}\right)} \right) = \alpha \frac{E_{a}}{kT} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{\gamma'_{\infty}}{\gamma''_{0}} \frac{\sqrt{1 + \frac{\gamma''_{\infty}}{\gamma'_{\infty}^{2}}}}{\sqrt{1 + \frac{\gamma''_{0}^{2}}{\gamma''_{0}^{2}}}} \right) = \alpha \frac{E_{a}}{kT}.$$
(14)

В работе [5] нами было показано, что мнимые части удельной электропроводности, как и диэлектрической проницаемости, в НЧ- (при $\omega \to 0$) и в ВЧ- (при $\omega \to \infty$) областях в идеальных случаях должны быть соизмеримы $\gamma''_{0} \approx \gamma''_{\infty} (\varepsilon''_{0} \approx \varepsilon''_{\infty})$. Кроме того, там же была выявлена взаимосвязь действительной и мнимой частей проводимостей γ'_{0} , γ''_{0} при $\omega \to 0$ и диэлектрической проницаемости ε'_{∞} , ε''_{∞} при $\omega \to \infty$:

$$\gamma'_{0} = \varepsilon''_{\infty} \omega \varepsilon_{0}; \quad \gamma''_{0} = \varepsilon'_{\infty} \omega \varepsilon_{0}. \tag{15}$$

Из выражений (15) видно равенство отношений действительной и мнимой частей проводимости в НЧ-области и диэлектрической проницаемости в ВЧ-области, из которого следует:

$$\frac{\gamma'_0}{\gamma''_0} \sim \frac{\varepsilon''_{\infty}}{\varepsilon'_{\infty}} \Rightarrow \frac{\gamma'_{\infty}}{\gamma''_{\infty}} \sim \frac{\varepsilon''_0}{\varepsilon'_0} = tg\delta_0.$$
(16)

С учетом (16), а также выражения для добротности $Q = \gamma''/\gamma'$ можно записать равенство (14) в следующем виде:

$$\ln(\mathrm{tg}\delta_0 \cdot d) = \alpha \frac{E_\mathrm{a}}{kT},\tag{17}$$

где $d = \frac{\sqrt{1+Q_{\infty}^2}}{\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\delta_0}}$ – это коэффициент, который

позволяет перейти от диэлектрических потерь $tg\delta_0$ при $\omega \to 0$ к добротности Q_{∞} при $\omega \to \infty$.

Причем

$$tg\delta_0 \cdot d = Q_\infty \tag{18}$$

Принимая во внимание выражение (18), формулу (17) запишем в виде:

$$\ln(Q_{\infty}) = \alpha \frac{E_{a}}{kT}, \qquad (19)$$

Таким образом, мы получили связь логарифма добротности в ВЧ-области, которая была эмпирически нами выявлена в выражении (6), с параме-

НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Том 15 № 1

тром α. Тогда найдем параметр α из формулы (19):

$$\alpha = \frac{kT}{E_{a}} \ln(Q_{\infty}).$$
⁽²⁰⁾

С учетом соотношения (11) и предположения (12) видно, что математически выведено выражение (6), которое изначально было получено экспериментальным подбором, что доказывает правильность всех наших допущений.

Теперь с учетом выражений (3), (9) и (20) мы получаем новые формулы для комплексных электропроводности и диэлектрической проницаемости, которые позволяют описывать термочастотное поведение реальных объектов сегнетопьезоматериалов:

$$\gamma^* = \gamma_{\infty} + \frac{\gamma_s - \gamma_{\infty}}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1 - \frac{kT}{E_a} \ln(\mathcal{Q}_{\infty})}\right)^{1 - \frac{kT}{E_a} \ln(\mathcal{Q}_{\infty})}} + \frac{(21)}{\epsilon_{\infty}^* \omega \epsilon_0 + i\epsilon_{\infty}' \omega \epsilon_0}$$

В результате полученное выражение (21) в будущем позволит автоматически аппроксимировать процессы релаксации и термочастотного поведения не только сегнетоматериалов, но и нелинейных диэлектриков широкого класса при проведении исследований методом диэлектрической спектроскопии.





- о- $\beta_{N \circ 2}$ при ручном подборе аппроксимации № 2

Рис. 7. Температурные зависимости параметров α и β , полученных при аппроксимациях № 1, 2, 3.

Fig. 7. Temperature dependences of α and β obtained at approximations No. 1, 2, 3.



Рис. 8. Температурная зависимость $\ln(\tau)$, полученная при аппроксимации № 3. На врезке представлена зависимость параметров электропроводности от температуры $1/\ln(\gamma'_{sl})$, $1/\ln(\gamma''_{sl})$ при $\omega \to 0$.

Fig. 8. A temperature dependence of $\ln(\tau)$ obtained at approximations No. 3. The temperature dependences of $1/\ln(\gamma'_{st})$, $1/\ln(\gamma''_{st})$ parameters of conductivity at $\omega \to 0$ are in the additional picture.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения наших выводов была проведена аппроксимация № 3 по формуле (21), в которой автоматически рассчитывались параметры α и β . На рисунке 7 приведены температурные зависимости $\alpha_{N \oplus 3}(T)$ и $\beta_{N \oplus 3}(T)$ в сравнении с аппроксимациями № 1 и 2. На рисунке 8 представлена дополнительная проверка полученных значений времени релаксации τ , выполнения закона Аррениуса (1) и зависимости удельной электропроводности (4), по которым повторно были найдены энергии активации E_a для оценки правильности работоспособности полученного нами выражения (21). Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что на них выделяется условно 3 различных температурных характера изменения процессов: T < 280 °C, 280 °C < T < 385 °C и T > 385 °C. Назовем эти процессы № 1, 2 и 3.

Процесс № 1 показывает наличие максвелл-вагнеровской релаксации и характеризуется сменой наклона зависимостей $\ln(\tau)$, $\ln(\varepsilon'_{\infty})$, $\ln(\varepsilon''_{\infty})$ (рис. 8) в точке T = 281 °C, при которой изменяется энергия активации E_a . Данный процесс, вероятно, обусловлен неоднородностями, связанными с формированием отдельных групп PbTiO₃ при синтезе объектов.

Процесс № 2 характеризует формирование фазового перехода. При этом низкое значение параметра α ($\alpha < 0,3$) обуславливает вклад основного процесса в частотную дисперсию.

Процесс № 3 при $T_{\kappa} = 385$ °С снова характеризуется величиной $\alpha \rightarrow 0,5$, что, по-видимому, говорит о продолжении процесса, аналогичного процессу № 1 и связанного с максвелл-вагнеровской релаксацией.

Достоверность представленных результатов обусловлена идеальной сходимостью аппроксима-

Таблица 2. Значения энергии активации E_a , рассчитанные по формулам (1) и (4) для зависимостей $\ln(\tau)(T)$, $1/\ln(\gamma'_{st})(T)$, $1/\ln(\gamma''_{st})(T)$ при аппроксимациях № 1 и 3 с оценкой погрешности между ними **Table 2.** The values of the activation energy E_a calculated by formulas (1) and (4) for the dependences $\ln(\tau)(T)$, $1/\ln(\gamma'_{st})(T)$, $1/\ln(\gamma''_{st})(T)$ at

approximations No. 1 and 3 with an estimate of the error between them

Температурная зависимость Temperature dependence	Областн $E_a = 0,563$ эВ, Temperature ra obtaine	ь температур 181– полученная из вы при $T = 241$ °C / nge of 181–281 °C d from (21), at $T =$	-281 °C, гражения (21), С, <i>E</i> _a = 0,563 eV 241 °C	Область температур 281–401 °С, $E_a = 0,316$ эВ, полученная из выражения (21), при $T = 381$ °С / Temperature range of 281–401 °С, $E_a = 0,316$ eV obtained from (21), at $T = 381$ °С			
	$E_{a'}$ ЭВ, аппроксимация № 1 / $E_{a'}$ еV, approximation No. 1	$E_{\mathrm{a}^{\mathrm{Ne},3}},$ ЭВ, аппроксимация № 3 / $E_{\mathrm{a}^{\mathrm{e}},\mathrm{e}}$ eV, approximation No. 3	Δ, %	$E_{a'}$ ЭВ, аппроксимация № 1 / $E_{a'}$ еV, approximation No. 1	$E_{\mathrm{a}^{\mathrm{Ne},3}},$ ЭВ, аппроксимация №3 / $E_{\mathrm{a}^{\circ}}$ eV, approximation No. 3	Δ, %	
$ln(\tau)$	0,88	1,09	19	2,46	2,11	16	
$1/\ln(\gamma'_{st})$	1,06	1,06	0	1,22	1,23	0,8	
$1/\ln(\gamma''_{st})$	0,49	0,64	23	0,34	0,36	5	



Рис. 9. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, tg $\delta(f)$, $\gamma'(f)(a)$ и M'(f), M''(f), $M''(M')(\delta)$ керамики ЦТС с x = 0,50 при температуре 241 °C. **Fig. 9.** Dependences of $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, tg $\delta(f)$, $\gamma'(f)(a)$ and M'(f), $M''(M')(\delta)$ of PZT ceramics with x = 0.50 at 241 °C temperature.

НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Том 15 № 1

ционной модели (21) с экспериментальными точками. Для примера на рисунке 9 представлены результаты для частотных зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $tg\delta(f)$, $\gamma'(f)$ и M'(f), M''(f), M''(M') одного из ТР системы ЦТС с концентрацией x = 0,50 при T = 241 °C. Из рисунка видно, что сходимость достигается на всем спектре частот. Кроме того, схожесть значений энергии активации, рассчитанных по новой методике и полученных по стандартным экспоненциальным зависимостям $1/\ln(\gamma''_{st})(T)$ в аппроксимации $\mathbb{N} = 1$ (табл. 2), позволяет сделать вывод о том, что новая модель (21) может быть использована для описания диэлектрических спектров.

Полученные выше выражения являются неопровержимым доказательством того, что происходящие в нелинейных диэлектриках процессы далеко не изучены. Появилась новая платформа для описания фазовых переходов релаксационного характера. Коэффициенты α и β, записанные в виде (9) и (20), фактически зависят от граничных значений мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости. Рассчитанные на различных частотах, они, можно сказать, приобретают новый физический смысл – частотное распределение потерь в веществе в зависимости от температуры. Все это позволяет не только сделать автоматизацию процесса прогнозирования термочастотного поведения спектров (в том числе и непосредственно во время эксперимента), но и создать более совершенные программно-аппаратные комплексы для исследования и аттестации сегнетопьезоматериалов широкого спектра. При помощи аппроксимационных кривых, получаемых с помощью новых формул, можно будет оценивать погрешность проводимых термочастотных исследований (аттестаций) сегнетопьезокерамик, особенно в ВЧ- и НЧ-областях. Применение такого нового подхода к описанию диэлектрических спектров, возможно, в будущем поможет внести больше ясности в понимание физических процессов, происходящих в сложных сегнетокерамиках. Таким образом, появится возможность создавать более качественные и совершенные пьезоматериалы, в том числе экологически чистые бессвинцовые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Трепаков В.А., Вихнин В.С., Сырников П.П., Смутный Ф., Савинов М., Ястрабик Л. 1997. Диэлектрическая проницаемость и фазовые переходы в системе SrTiO₃–KTaO₃. *ФТТ*. 39(11). 2040–2045.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена новая модель (21) описания диэлектрических спектров сегнетопьезоматериалов, основанная на модели Гавриляка – Негами, которая записана для комплексной электропроводности γ^* . Установлены закономерности изменения (эволюции) входящих в нее параметров α и β , которые могут быть вычислены на основе экспериментально полученных физических величин. Введено новое понятие «частотного распределения диэлектрических потерь в веществе в зависимости от температуры», которое характеризует физический смысл параметров α и β .

Установлена новая взаимосвязь (12) через параметр α , позволяющая связать температурную и частотные зависимости комплексной электропроводности γ_{∞}^{*} при $\omega \rightarrow \infty$ и γ_{0}^{*} при $\omega \rightarrow 0$ в аппроксимационных моделях Гавриляка – Негами (1) и в новой модели для описания комплексной электропроводности γ^{*} (3).

Новые выражения помогут улучшить понимание физических процессов, происходящих в сложных нелинейных диэлектриках, и позволят создавать более качественные и совершенные пьезоматериалы, в том числе и экологически чистые бессвинцовые.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. профессору Л.А. Резниченко. Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-08-01724 А и в рамках госзадания Южного научного центра РАН, № госрегистрации проекта 01201354240, на оборудовании Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и Центра коллективного пользования Южного научного центра РАН «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).

- Богатин А.С., Турик А.В. 2013. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной электропроводностью. Ростов н/Д, Феникс: 256 с.
- 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

- 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
- Юрасов Ю.И., Назаренко А.В. 2018. Новый подход к описанию диэлектрических спектров на основе модели Гавриляка – Негами. *Наука Юга России*. 14(4): 35–45. doi: 10.7868/ S25000640180405
- 6. Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Назаренко А.В. 2019. Программа для прогнозирования частотных зависимостей диэлектрических спектров и электропроводности сегнетопьезоматериалов в зависимости от температуры и энергии активации с учетом модели Гавриляка-Негами. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ РФ, № 2019610938.
- Cole K.S., Cole R.H. 1941. Dispersion and Absoption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. J. Chem. Phys. 9(4): 341–351. doi: 10.1063/1.1750906
- Davidson D.W., Cole R.H. 1951. Dielectric relaxation in Glycerol, Propylene Glycol and *n*-Propanol. J. Chem. Phys. 19(12): 1484–1490. doi: 10.1063/1.1748105
- Fuoss R.M., Kirkwood J.G. 1941. Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems. J. Amer. Chem. Soc. 63(2): 385–394. doi: 10.1021/ ja01847a013

REFERENCES

- Trepakov V.A., Vikhnin V.S., Syrnikov P.P., Smutny F., Savinov M., Jastrabik L. 1997. Dielectric permittivity and phase transitions in the SrTiO₃-KTaO₃ system. *Physics of the Solid State.* 39(11): 1825–1828. doi: 10.1134/1.1130182
- 2. Bogatin A.S., Turik A.V. 2013. Protsessy relaksatsionnoy polyarizatsii v dielectrikakh s bolshoy skvoznoy

electroprovodnost'yu. [*Processes of relaxation polarization in dielectrics with large through conductivity*]. Rostov-on-Don, Feniks: 256 p. (In Russian).

- 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
- Havriliak S., Negami S. 1966. A complex plane analysis of a dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C*. 14(1): 99–117. doi: 10.1002/polc.5070140111
- Yurasov Yu.I., Nazarenko A.V. 2018. A new approach to dielectric spectra description based on the Havriliak-Negami model. *Nauka Yuga Rossii*. 14(4): 35–45. (In Russian). doi: 10.7868/S25000640180405
- 6. Yurasov Yu.I., Pavlenko A.V., Nazarenko A.V. 2019. Programma dlya prognozirovaniya chastotnykh zavisimostey dielektricheskikh spektrov i elektroprovodnosti segnetop'yezomaterialov v zavisimosti ot temperatury i energii aktivatsii s uchetom modeli Gavril'yaka-Negami. Svidetel'stvo ob ofitsial'noy registratsii programmy dlya EVM RF, № 2019610938. [Program for predicting the frequency dependences of the dielectric spectra and electrical conductivity of ferroelectric materials depending on the temperature and activation energy, taking into account the Havriliak-Negami model No 2019610938]. (In Russian).
- Cole K.S., Cole R.H. 1941. Dispersion and Absoption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. J. Chem. Phys. 9(4): 341–351. doi: 10.1063/1.1750906
- Davidson D.W., Cole R.H. 1951. Dielectric relaxation in Glycerol, Propylene Glycol and n-Propanol. J. Chem. Phys. 19(12): 1484–1490. doi: 10.1063/1.1748105
- Fuoss R.M., Kirkwood J.G. 1941. Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems. J. Amer. Chem. Soc. 63(2): 385–394. doi: 10.1021/ ja01847a013

Поступила 11.01.2019