

## Диэлектрические спектры неупорядоченных сегнетоактивных систем: поликристаллы и композиты

© А.В. Турик<sup>\*,\*\*</sup>, Г.С. Радченко<sup>\*</sup>, А.И. Чернобабов<sup>\*\*</sup>, С.А. Турик<sup>\*</sup>, В.В. Супрунов<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>\*\*</sup> Пятигорский государственный технологический университет,  
357500 Пятигорск, Россия

E-mail: turik@phys.rsu.ru

Проанализированы диэлектрические спектры гетерогенных систем, в которых наблюдались очень большие величины низкочастотных диэлектрических проницаемостей и максвелл-вагнеровская релаксация. Спектры неупорядоченных систем имеют недебаевский характер, а их аппроксимация формулами Коула–Коула или Дэвидсона–Коула не всегда дает удовлетворительные результаты. Установлена близость экспериментальных спектров неупорядоченных систем к спектрам, получаемым при компьютерном моделировании статистических смесей и сегнетокерамик. Предложена новая формула, описывающая диэлектрическую релаксацию в поликристаллах и композитах, и проанализированы факторы, определяющие недебаевский характер диэлектрических спектров.

PACS: 77.22.Ch, 77.84.Dy

Для создания низкочастотных материалов с очень большими величинами диэлектрической проницаемости перспективно использование максвелл-вагнеровской поляризации. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^*$  таких материалов сильно изменяется в зависимости от круговой частоты  $\omega$  используемого электрического поля, что проявляется в виде глубокой максвелл-вагнеровской релаксации. В последнее время максвелл-вагнеровская поляризация и релаксация обнаружены в ряде экспериментальных работ (см., например, [1–4]) при исследовании самых разнообразных систем, таких как моно- и поликристаллы, статистические смеси и т.п. Авторы большинства работ в качестве причины наблюдаемых эффектов рассматривают обедненные слои Шоттки, формирующиеся на границах электродов или кристаллитов, т.е. рассматривают слоистые композиты с последовательно расположенными слоями. Именно в таких композитах возможно достижение очень больших величин  $\epsilon^*$  [5,6].

Наиболее простой вид имеют диэлектрические спектры в случае образования обедненного слоя Шоттки на границе металл–полупроводник. При этом реализуется классический случай двухслойного композита, диэлектрический спектр которого должен иметь дебаевский характер [5]. Наши расчеты с использованием экспериментальных данных для кристалла  $\text{CdF}_2$  из работы [2] подтверждают дебаевский характер таких спектров.

Значительно более сложная ситуация возникает, когда обедненные слои Шоттки формируются на границах кристаллитов поликристаллических (керамических) материалов [1,3]. В этом случае нерегулярность структуры (хаотическое расположение кристаллитов) и разброс толщин и параметров слоев Шоттки должны приводить к значительному отличию диэлектрических спектров от дебаевских. Основные характеристики таких спектров указывают на их подобие спектрам статистических смесей [7]. Действительно, ни в одной из эксперименталь-

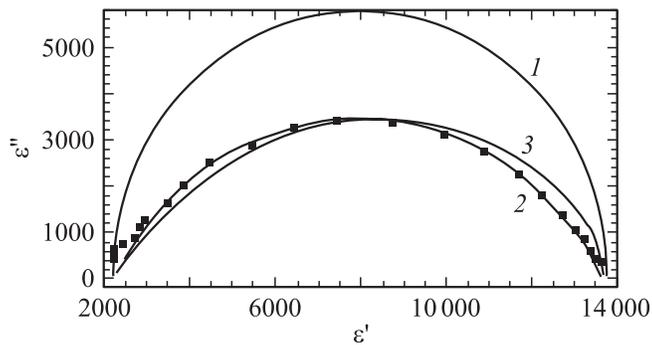
ных и теоретических работ по поликристаллам (керамикам) и неупорядоченным композитам диэлектрические спектры не были дебаевскими, а соответствующие диаграммы Коула–Коула были асимметричными.

Гигантское увеличение статической (измеряемой при частоте  $\omega \rightarrow 0$ ) диэлектрической проницаемости керамических диэлектриков и гигантская диэлектрическая релаксация возникают вследствие накопления заряда на поверхностях раздела кристаллит–обедненный слой Шоттки. При этом толщина непроводящих (или слабопроводящих с малой удельной проводимостью  $\gamma$ ) слоев между проводящими зернами керамики должна быть значительно меньше размеров кристаллитов. Это открывает возможность создания материалов с очень большой статической диэлектрической проницаемостью. С ростом частоты  $\omega$  действительная ( $\epsilon'^*$ ) часть комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  таких керамик монотонно уменьшается, мнимая ( $\epsilon''^*$ ) часть при не очень больших потерях проходит через максимум [1–6], а эффективная проводимость  $\gamma^* = \omega \epsilon''^*$  монотонно увеличивается.

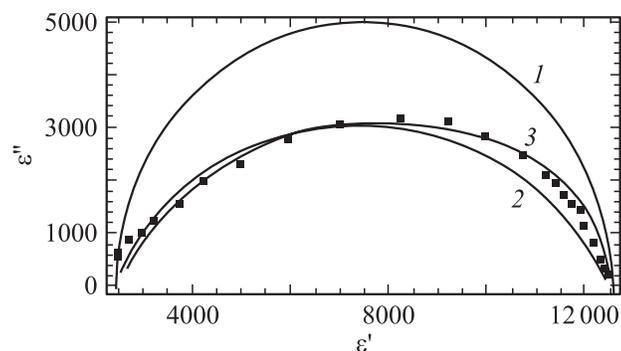
Для максвелл-вагнеровской релаксации характерны плато  $\epsilon'^*$  при  $\omega\tau \ll 1$  ( $\tau$  — среднее время диэлектрической релаксации), а также резкое уменьшение  $\epsilon'^*$  и максимум  $\epsilon''^*$  вблизи  $\omega\tau = 1$ . Однако случайное окружение и случайная ориентация кристаллитов, разброс параметров слоев Шоттки и другие причины приводят к широкому распределению времен релаксации, в результате чего экспериментальные диэлектрические спектры существенно отличаются от дебаевских. Обычно считается, что они могут быть удовлетворительно аппроксимированы формулой Коула–Коула

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

( $0 < \alpha < 1$ ,  $\beta = 1$ ) или формулой Дэвидсона–Коула ( $\alpha = 0$ ,  $0 < \beta < 1$ ) [1,4,7]. Здесь  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_\infty$  — статическая



**Рис. 1.** Экспериментальная диаграмма Коула–Коула для диэлектрического спектра керамики  $0.97\text{SrTiO}_3-0.03\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  [1] (квадраты) при температуре 155 К и аппроксимация формулами Дебая ( $\tau = 1.5 \cdot 10^{-5}$  с) (1), Коула–Коула ( $\tau = 1.5 \cdot 10^{-5}$  с,  $\alpha = 0.3$ ) (2) и Дэвидсона–Коула ( $\tau' = \tau'' = 2.42 \cdot 10^{-3}$  с,  $\beta' = 0.48$ ,  $\beta'' = 0.39$ ) (3).



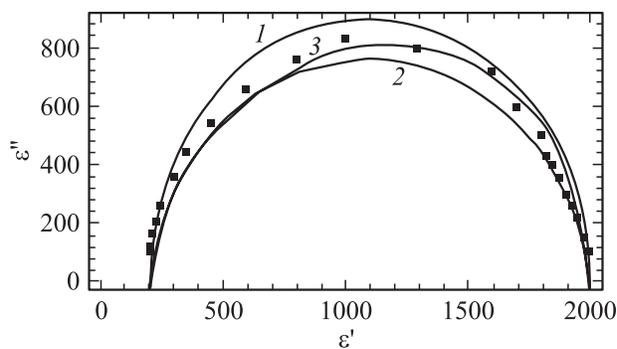
**Рис. 2.** Экспериментальная диаграмма Коула–Коула для диэлектрического спектра керамики  $0.97\text{SrTiO}_3-0.03\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  [1] (квадраты) при температуре 175 К и аппроксимация формулами Дебая ( $\tau = 1.77 \cdot 10^{-5}$  с) (1), Коула–Коула ( $\tau = 1.77 \cdot 10^{-5}$  с,  $\alpha = 0.3$ ) (2) и Дэвидсона–Коула ( $\tau' = 3.25 \cdot 10^{-4}$ ,  $\tau'' = 4.0 \cdot 10^{-4}$  с,  $\beta' = 0.6$ ,  $\beta'' = 0.4$ ) (3).

(измеряемая при частоте  $\omega \ll 1/\tau$ ) и высокочастотная (измеряемая при  $\omega \gg 1/\tau$ ) диэлектрические проницаемости соответственно,  $\alpha$  и  $\beta$  — дистрибутивные параметры.

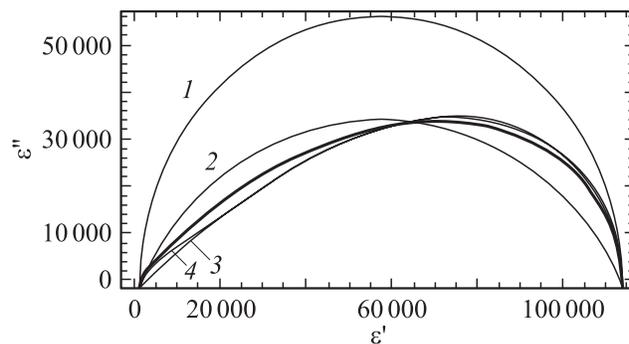
На рис. 1 и 2 в качестве примеров приведены экспериментальные диаграммы Коула–Коула, построенные в работе [1] для диэлектрических спектров керамик виртуального сегнетоэлектрика  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $x = 0.03$ ). На рис. 3 построена диаграмма Коула–Коула для керамики  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , исследованной в [3]. Диэлектрические спектры аппроксимировались формулами Дебая ((1) при  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1$ ), Коула–Коула и Дэвидсона–Коула. Аппроксимация проводилась с использованием метода наименьших квадратов отдельно для частотных зависимостей действительной  $\epsilon'(\omega)$  и мнимой  $\epsilon''(\omega)$  частей диэлектрических проницаемостей, причем дэвидсон-коуловские дистрибутивные параметры  $\beta'$  для  $\epsilon'(\omega)$  и  $\beta''$  для  $\epsilon''(\omega)$  и

соответствующие времена релаксации  $\tau'$  и  $\tau''$  оказались различными. По полученным данным рассчитывались и строились диаграммы Коула–Коула (кривые 1–3 на рис. 1–3).

Как видно из рис. 1–3, экспериментальные спектры даже приблизительно не могут быть описаны формулой Дебая. Лучшие результаты дает использование формулы Коула–Коула ( $\alpha \neq 0$ ,  $\beta = 1$ ), которая применялась для аппроксимации диэлектрических спектров в работе [1]. Наилучший же результат подгонки достигается с помощью формулы Дэвидсона–Коула ( $\alpha = 0$ ,  $\beta \neq 1$ ), использование которой позволяет учесть асимметрию диаграмм Коула–Коула. Необходимо отметить большую величину дистрибутивного параметра  $\alpha$  и большое отличие параметров  $\beta'$  и  $\beta''$  от единицы, что свидетельствует о широком распределении времен релаксации и сильном отличии диэлектрических спектров керамик от дебаевских.



**Рис. 3.** Экспериментальная диаграмма Коула–Коула для диэлектрического спектра керамики  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [3] (квадраты) при температуре 143 К и аппроксимация формулами Дебая ( $\tau = 0.8 \cdot 10^{-5}$  с) (1), Коула–Коула ( $\tau = 0.8 \times 10^{-5}$  с,  $\alpha = 0.1$ ) (2) и Дэвидсона–Коула ( $\tau' = 6.3 \cdot 10^{-5}$  с,  $\tau'' = 7.1 \cdot 10^{-5}$  с,  $\beta' = 0.865$ ,  $\beta'' = 0.794$ ) (3).



**Рис. 4.** Компьютерная симуляция диаграммы Коула–Коула для диэлектрического спектра двухкомпонентной статистической смеси ПКР-73 ( $\theta_1 = 1/3$ )–полиэтилен ( $\theta_2 = 2/3$ ) со сферическими частицами:  $\epsilon'_1 = 3200$ ,  $\epsilon'_2 = 2.5$ ,  $\gamma_1 = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  (жирная линия) и аппроксимация формулами Дебая ( $\tau = 40$  с) (1), Коула–Коула ( $\tau = 40$  с,  $\alpha = 0.3$ ) (2), Дэвидсона–Коула ( $\tau' = \tau'' = 80$  с,  $\beta' = \beta'' = 0.4$ ) (3) и формулой (2) настоящей работы ( $\tau = 80$  с,  $\beta = 0.4$ ,  $\tau_1 = 0.9$  с) (4).

На рис. 4 для сравнения приведены результаты компьютерной симуляции диаграммы Коула–Коула для статистической смеси сферических частиц сегнетокерамики ПКР-73 [8]–полимер, ранее более подробно исследованной для одинаково ориентированных сплюснутых сфероидов в работе [7]. Обращает на себя внимание сходство диэлектрических спектров на рис. 1–3 со спектрами на рис. 4. Хорошо известно, что формула Дэвидсона–Коула дает плохой результат подгонки высокочастотной части диэлектрического спектра статистической смеси, в связи с чем нами предложена более общая формула

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta + i\omega\tau_1}, \quad (2)$$

$\tau_1 \ll \tau$ . Именно формула (2) обеспечила наилучшую подгонку данных, приведенных на рис. 4 (кривая 4). Формула (2) может быть использована и при описании экспериментальных диэлектрических спектров, полученных в работах [1,3] (рис. 1–3).

Интересно отметить, что подгонка с помощью формулы (2) наилучшим образом описывает диэлектрические спектры сегнетокерамики и в случае, когда вместо двухслойной структуры со слоями Шоттки предполагается, что составляющие керамику моно- или полидоменные кристаллиты имеют сильно анизотропный тензор удельных проводимостей [9]. Однако проведение таких расчетов затруднено ввиду отсутствия данных о физических константах однодоменных кристаллов для исследованных в работах [1,3] керамик.

Таким образом, наряду с трактовкой увеличения диэлектрических проницаемостей и описанием экспериментальных диэлектрических спектров на основе концепции обедненных слоев Шоттки возможен альтернативный подход, основанный на усреднении тензоров диэлектрических проницаемостей и проводимостей (комплексных диэлектрических проницаемостей) составляющих керамику кристаллитов. В этом случае недебаевская природа диэлектрических спектров обусловлена разориентацией и случайным окружением отдельных кристаллитов керамики. В результате константы окружающей среды, противопоставляемой отдельному кристаллиту керамики в методе эффективной среды [10], являются частотно-зависимыми. Упомянутые обстоятельства исключают возможность описания релаксационных процессов сегнетокерамик с помощью единственного времени релаксации и обуславливают большую величину дистрибутивного параметра  $\alpha$  и большое отличие от единицы параметра  $\beta$ .

## Список литературы

- [1] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. ФТТ **44**, 11, 1948 (2002).
- [2] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl. Phys. Rev. B **66**, 5, 052 105 (2002).
- [3] J. Liu, Chun-Gang Duan, W.-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy. Phys. Rev. B **70**, 14, 144 106 (2004).

- [4] E. Tuncer, B. Nettelblad, S.M. Gubanski. J. Appl. Phys. **92**, 8, 4612 (2002).
- [5] А.Р. Хиппель. Диэлектрики и волны. ИЛ, М. (1960). 440 с.
- [6] A.V. Turik, G.S. Radchenko. J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 11, 1188 (2002).
- [7] А.В. Турик, А.И. Чернобабов, Г.С. Радченко, С.А. Турик. ФТТ **46**, 12, 2139 (2004).
- [8] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Пайк, Ростов н/Д (1995). 94 с.
- [9] А.И. Чернобабов, А.В. Турик, Г.С. Радченко, А.Н. Рыбьянец, С.А. Турик. Пьезотехника-2003. Материалы Междунар. научно-практич. конф. „Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения“. МИРЭА, М. (2003). С. 93.
- [10] D.A.G. Bruggeman. Ann. Phys. **24**, 5, 636 (1935).