

Релаксационные поляризации: сильные и слабые процессы

© А.С. Богатин

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: asbbogatin@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2011 г.
В окончательной редакции 28 июня 2011 г.)

Показано, что сквозная электропроводность может по-разному сказываться на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь диэлектриков с релаксационной поляризацией. По этому признаку релаксации в диэлектриках разделены на два вида: сильные и слабые. Для сильных релаксаций на частотных зависимостях мнимой части комплексной проводимости имеются экстремумы. Сильные и слабые релаксации исследованы в дебаевских и в недебаевских диэлектриках с целью определения границ между этими релаксациями и выяснения причины существования двух видов релаксационных процессов. Установлено, что причиной разделения релаксаций является различное соотношение вкладов в поляризацию диэлектриков быстрых и релаксационных поляризаций.

По результатам литературного обзора приведены данные о развитии сильных релаксаций в гетерогенных диэлектриках.

1. Введение

Принято считать, что наличие в диэлектрике сквозной электрической проводимости затрудняет исследование поляризационных процессов. Действительно, определение параметров процессов релаксационной поляризации проводят по результатам исследования частотных или температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ или мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' . Наличие экстремумов на этих зависимостях позволяет определять энергии активации релаксационных процессов и некоторые иные их характеристики. Появление сквозной электропроводности, как обычно описывалось в литературе, например в [1], уменьшает эти экстремумы, а при значительных величинах удельной сквозной проводимости σ_{st} они исчезают совсем, что существенно затрудняет определение параметров релаксационных процессов. Наши исследования, предварительные результаты которых в дебаевском случае были опубликованы в [2], показали, что, если на микроуровне отсутствует взаимодействие между релаксаторами и частицами, переносящими заряд при сквозной электропроводности, такие общепринятые представления о влиянии проводимости на возможности исследования релаксационных процессов справедливы далеко не всегда.

2. Дебаевское приближение

Наличие сквозной электропроводности в диэлектрике меняет вид частотных зависимостей ϵ'' . При небольших сквозных проводимостях на зависимостях $\epsilon''(\omega)$ имеются два экстремума (минимум и максимум). Причем минимум находится на меньшей частоте. С увеличением сквозной проводимости относительная высота миниму-

ма уменьшается, а сам он смещается в сторону меньших частот. Действительно, положение экстремумов на зависимостях $\epsilon''(\omega)$ находится из уравнения

$$\omega_{m1}^4 \tau^3 (\sigma_{\text{st}} \tau + \Delta \epsilon \epsilon_0) - \omega_{m1}^2 \tau (\Delta \epsilon \epsilon_0 - 2 \sigma_{\text{st}} \tau) + \sigma_{\text{st}} = 0. \quad (1)$$

Здесь τ — время релаксации; $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{st}} - \epsilon_{\infty}$ (ϵ_{st} , ϵ_{∞} соответственно низкочастотная и высокочастотная диэлектрические проницаемости). Это уравнение получается приравнением к нулю производной по ω выражения $\epsilon''(\omega)$, записанного в дебаевском приближении с учетом сквозной электропроводности. Уравнение (1) может иметь два положительных корня, больший из которых соответствует максимуму, а меньший — минимуму на зависимости $\epsilon''(\omega)$. При $\sigma_1 = \frac{\Delta \epsilon \epsilon_0}{8 \tau}$ оба корня совпадают, а на кривой $\epsilon''(\omega)$ наблюдается точка перегиба. При $\sigma_{\text{st}} > \sigma_1$ экстремумы на зависимостях $\epsilon''(\omega)$ исчезают. При наличии сквозной электропроводности меняется также вид частотной зависимости $\text{tg } \delta$. Здесь, как и на кривых $\epsilon''(\omega)$, могут наблюдаться два экстремума. Последовательность их чередования такая же. Положение экстремумов определяется уравнением

$$\omega_{m2}^4 \epsilon_0 \epsilon_{\infty} \tau^3 (\sigma_{\text{st}} \tau + \epsilon_0 \Delta \epsilon) - \omega_{m2}^2 \epsilon_0 \tau (\sigma_{\text{st}} \tau \Delta \epsilon + \epsilon_0 \epsilon_{\infty} \Delta \epsilon + \epsilon_0 (\Delta \epsilon)^2 - 2 \sigma_{\text{st}} \epsilon_{\infty} \tau) + \epsilon_0 \sigma_{\text{st}} (\Delta \epsilon + \epsilon_{\infty}) = 0, \quad (2)$$

которое получается после приравнения к нулю производной по частоте от $\text{tg } \delta$, записанного, как и ранее, в дебаевском приближении с учетом сквозной электропроводности. Дискриминант уравнения (2) D имеет вид

$$\frac{D}{\epsilon_0^2 \tau^2 \Delta \epsilon} = \sigma_{\text{st}}^2 \tau^3 (\Delta \epsilon - 8 \epsilon_{\infty}) - \sigma_{\text{st}} \tau (6 \Delta \epsilon \epsilon_0 \epsilon_{\infty} - 2 (\Delta \epsilon)^2 \epsilon_0 + 8 \epsilon_{\infty}^2 \epsilon_0) + (\epsilon_0^2 \epsilon_{\infty}^2 \Delta \epsilon + 2 \epsilon_0^2 \epsilon_{\infty} (\Delta \epsilon)^2 + \epsilon_0^2 (\Delta \epsilon)^3). \quad (3)$$

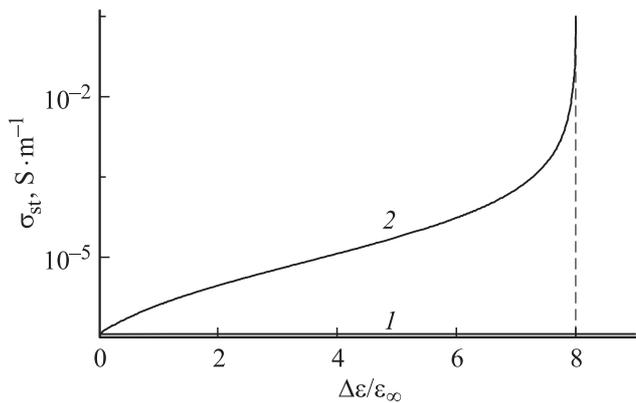


Рис. 1. Скорая электропроводность, приводящая к исчезновению экстремумов на частотных зависимостях ϵ'' (1) и $\text{tg } \delta$ (2) как функция отношения вкладов в диэлектрическую проницаемость вещества релаксационных и быстрых поляризационных процессов.

При $\Delta\epsilon < 8\epsilon_\infty$ его знак детерминанта зависит от величины отношения $\sigma_{st}/\epsilon_\infty$. Полагая $D = 0$, получаем квадратное уравнение относительно $\sigma_{st}\tau$. Решения этого уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} (\sigma_{st}\tau)_1 &= \frac{\epsilon_0\epsilon_\infty\Delta\epsilon + (\Delta\epsilon)^2\epsilon_0}{8\epsilon_\infty - \Delta\epsilon}, \\ (\sigma_{st}\tau)_2 &= \frac{\epsilon_0(7\epsilon_\infty(\Delta\epsilon) + 8\epsilon_\infty^2 - (\Delta\epsilon)^2)}{(\Delta\epsilon) - 8\epsilon_\infty}. \end{aligned} \quad (4)$$

Первый корень имеет физический смысл при $\Delta\epsilon < 8\epsilon_\infty$. Мы условно назвали этот случай слабым релаксационным процессом. При этом экстремумы на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ исчезают при $\sigma_{st} > \sigma_2$, где

$$\sigma_2 = \frac{\epsilon_0(\epsilon_\infty(\Delta\epsilon) + (\Delta\epsilon)^2)}{(8\epsilon_\infty - (\Delta\epsilon))\tau}.$$

Сравнение значений σ_1 и σ_2 , при которых исчезают экстремумы на зависимостях $\epsilon''(\omega)$ и $\text{tg } \delta(\omega)$ соответственно, показывает, что σ_2 всегда больше σ_1 (рис. 1). Это означает, что исчезновение экстремумов на зависимостях $\text{tg } \delta(\omega)$ происходит всегда при больших σ_{st} , чем исчезновение экстремумов на кривых $\epsilon''(\omega)$. Различие между σ_1 и σ_2 тем больше, чем сильнее выражена релаксационная поляризация в веществе. Возрастание различия между σ_1 и σ_2 резко усиливается при стремлении $\Delta\epsilon$ к $8\epsilon_\infty$.

При $\Delta\epsilon > 8\epsilon_\infty$ дискриминант D становится сугубо положительной величиной и не меняет знака при любых σ_{st} . В данном случае экстремумы на зависимостях $\text{tg } \delta(\omega)$ не исчезают ни при каких значениях σ_{st} . Этот случай назван нами сильным релаксационным процессом. С учетом указанного выше можно утверждать, что при наличии сквозной электропроводности в веществе $\text{tg } \delta$ для него является более чувствительной характеристикой, чем ϵ'' .

Наряду с комплексной диэлектрической проницаемостью ϵ^* и $\text{tg } \delta$ описывать релаксационную поляризацию можно с помощью комплексной электропроводности σ^* , которая может быть для дебаевского случая при наличии сквозной проводимости представлена ее действительной и мнимой частями в следующем виде:

$$\begin{aligned} \sigma^* &= \sigma' + j\sigma'' \\ &= \left(\sigma_{st} + \frac{\omega^2\Delta\epsilon\tau\epsilon_0}{1 + \omega^2\tau^2} \right) + j \left(\omega\epsilon_0\epsilon_\infty + \frac{\omega\epsilon_0\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Частотное поведение σ' в литературе описано [3], однако обсуждения частотного поведения σ'' нам обнаружить не удалось. Как показал проведенный нами анализ, частотное поведение σ'' может характеризоваться наличием двух экстремумов: максимум располагается на более низкой частоте, минимум — на более высокой. Однако наличие этих экстремумов зависит от отношения $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$. Частотные экстремумы $\sigma''(\omega)$ находятся из уравнения

$$\omega^4\tau^4 + \omega^2\tau^2 \left(2 - \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty} \right) + \left(1 + \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty} \right) = 0. \quad (6)$$

Корни уравнения (6) действительны, пока дискриминант D_1 положителен. При $D_1 = 0$ максимум и минимум функции сливаются, возникает точка перегиба,

$$D_1 = \tau^4 \left(\left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty} - 2 \right)^2 - 4 \left(1 + \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty} \right) \right) = 0. \quad (7)$$

Равенство нулю дискриминанта имеет место при $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty} = 8$, а при $\Delta\epsilon < 8\epsilon_\infty$ экстремумы этой функции отсутствуют. Полученный результат совпадает с установленной выше границей деления релаксационных процессов на сильные и слабые и еще раз подтверждает целесообразность такой классификации релаксационных процессов. Частотные зависимости σ'' для сильного и слабого процессов приведены на рис. 2.

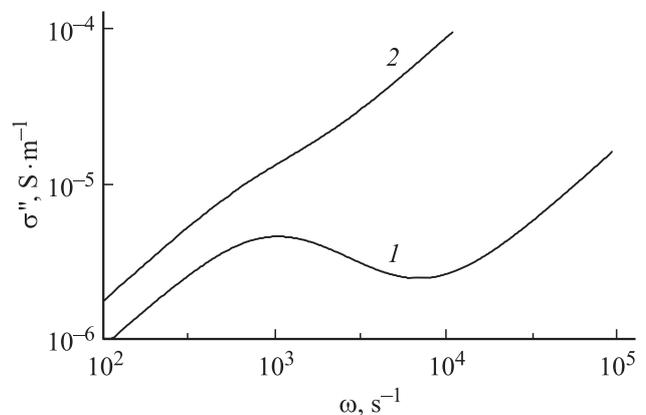


Рис. 2. Частотные зависимости σ'' для сильного ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 10$) (1) и слабого ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 3$) (2) релаксационных процессов в дебаевских диэлектриках.

3. Роль электропроводности в разделении релаксационных процессов поляризации на сильные и слабые

Из рис. 3 видно, что частотные зависимости $\text{tg } \delta$ для сильных и слабых процессов по-разному изменяются с ростом сквозной проводимости. Для слабого процесса рост электропроводности приводит сначала к уменьшению различий величин $\text{tg } \delta$ в экстремумах, а затем экстремумы и вовсе исчезают. При развитии сильных процессов рост σ_{st} приводит к существенному возрастанию экстремумов. Рис. 4, на котором представлены разности величин $\text{tg } \delta$ в экстремумах как функции σ_{st} , количественно иллюстрирует эту особенность. Интересным оказывается вопрос о причинах такого различного частотного поведения $\text{tg } \delta$ для слабых и сильных процессов. Обратим внимание на то, что в случае дебаевской релаксационной поляризации выражение для

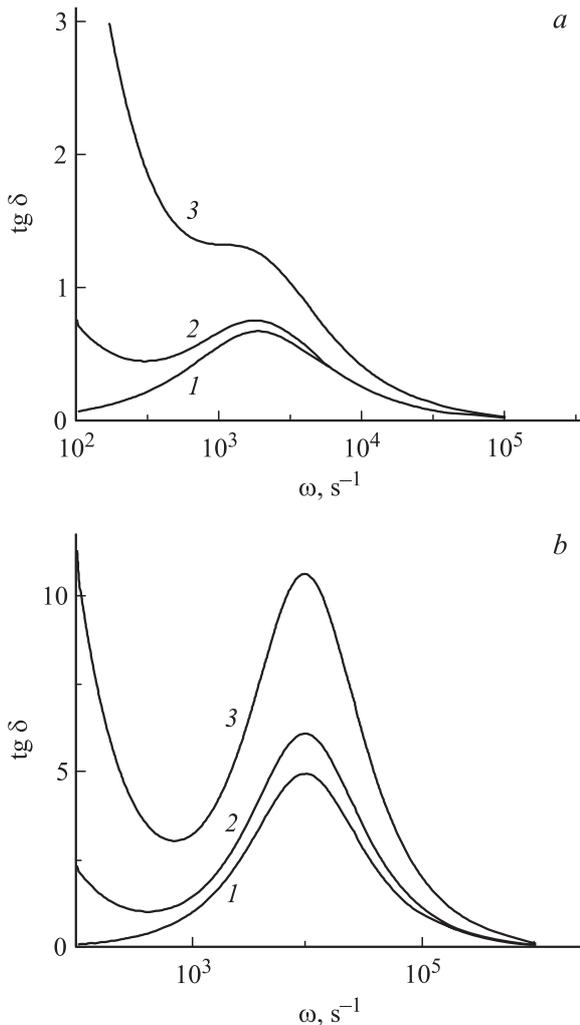


Рис. 3. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ для слабого ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 3$) (a) и сильного ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 10$) (b) релаксационных процессов. $\sigma_{\text{st}}, \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$: 1 — 0, 2 — $0.85 \cdot 10^{-6}$, 3 — $6 \cdot 10^{-6}$. Дебаевское приближение.

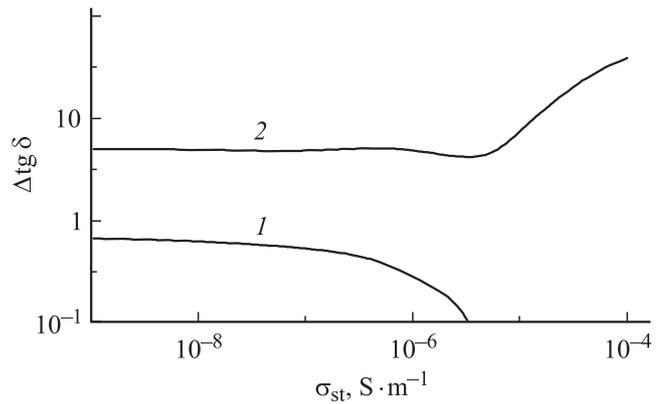


Рис. 4. Разность значений $\Delta \text{tg } \delta$ в максимумах и минимумах зависимостей $\text{tg } \delta(\omega)$ как функция сквозной электропроводности. 1 — слабый процесс ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 3$), 2 — сильный процесс ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 10$). Дебаевское приближение.

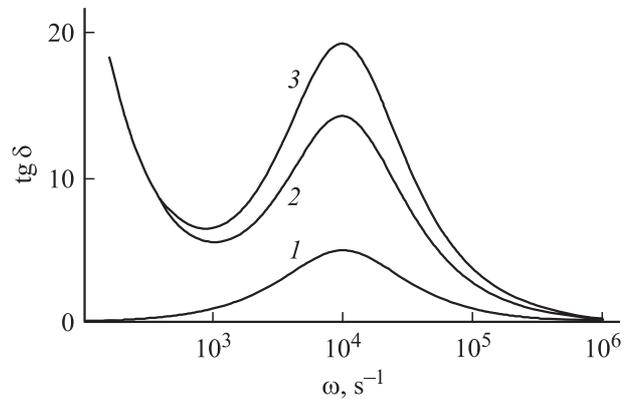


Рис. 5. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ для сильного процесса ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 300$). 1 — вклад релаксационного процесса, 2 — вклад сквозной проводимости, 3 — сумма вкладов. $\sigma_{\text{st}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

$\text{tg } \delta(\omega)$ может быть представлено в виде двух слагаемых. Первое из них описывает вклад в величину $\text{tg } \delta$ сквозной электропроводности, второе — вклад процесса релаксационной поляризации:

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\sigma_{\text{st}}/\epsilon_0\omega}{\epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1+\omega^2\tau^2)}} + \frac{\Delta\epsilon\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2)}{\epsilon_\infty + \Delta\epsilon/(1+\omega^2\tau^2)} = \text{tg } \delta_A + \text{tg } \delta_B. \quad (8)$$

Оценим вклад каждого из этих слагаемых в $\text{tg } \delta$. Результаты такой оценки для сильного релаксационного процесса приведены на рис. 5. Из этого рисунка видно, что частотный ход тангенса угла диэлектрических потерь образца существенно зависит от его сквозной электропроводности. При электропроводности большей, чем на рис. 5, частотная зависимость $\text{tg } \delta$ определяется исключительно вкладом сквозной проводимости. Исследование положения экстремумов в частотной зависимости

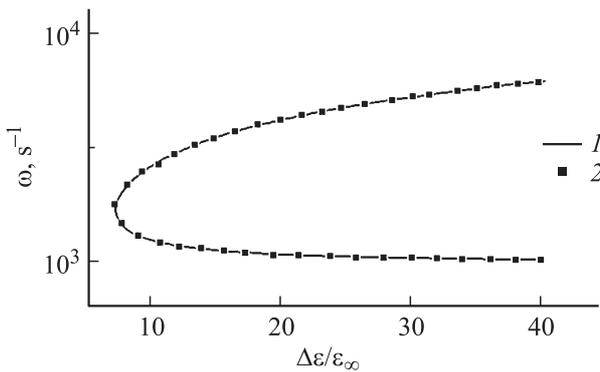


Рис. 6. Положение частот экстремумов на зависимостях $\text{tg } \delta(\omega)$ как функция $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$. 1 — результаты для всего диэлектрика, 2 — вклад сквозной электропроводности. Дебаевское приближение.

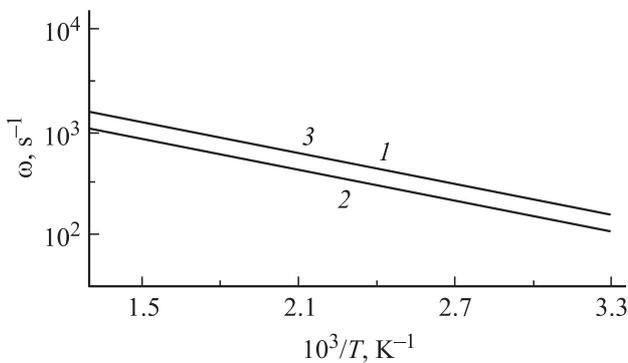


Рис. 7. Температурные зависимости частот экстремумов на кривых $\text{tg } \delta(\omega)$ для диэлектрика без сквозной электропроводности (3) и при наличии сквозной электропроводности $\sigma_{\text{ст}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (1 — для максимумов, 2 — для минимумов). Кривые 1 и 3 совпадают. Сильный релаксационный процесс ($\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 20$). Координаты Аррениуса.

сти первого слагаемого в формуле (8) дает выражение

$$\omega_{m2}^4 \epsilon_\infty \tau^4 - \omega_{m2}^2 \tau^2 (\Delta\epsilon - 2\epsilon_\infty) + (\Delta\epsilon + \epsilon_\infty) = 0. \quad (9)$$

Дискриминант этого биквадратного уравнения $D_2 = (\Delta\epsilon/\epsilon_\infty) - 8 = 0$. Это означает, что экстремумы на частотной зависимости $\text{tg } \delta_A$ возникают при тех же условиях, что и экстремумы для $\text{tg } \delta(\omega)$. Таким образом, разделение релаксационных процессов на сильные и слабые происходит исключительно из-за вклада в $\text{tg } \delta$ сквозной электропроводности. Убедиться в этом можно при сопоставлении кривых, приведенных на рис. 6. С другой стороны, в уравнение (9) не входит $\sigma_{\text{ст}}$, и это означает, что, хотя величина экстремумов зависит от $\sigma_{\text{ст}}$, но их частотное положение не зависит от величины сквозной электропроводности, а определяется характеристиками процесса релаксационной поляризации. Обычно, используя соотношение Аррениуса, из зависимостей частотных положений максимумов $\text{tg } \delta$, измеренных при различных температурах, можно определить энергию активации релаксационного процесса [4]. Это можно сделать исходя

из наклона прямой 3 на рис. 7. (метод Аррениуса). На этом же рисунке приведены температурные зависимости частотных положений экстремумов на кривых $\text{tg } \delta(\omega)$ процессов сквозной электропроводности (кривые 1, 2). Видно, что наклон всех трех прямых одинаков. Это означает, что, хотя величину экстремумов и определяет сквозная электропроводность образца, их частотное положение позволяет определять характеристики именно релаксационного процесса.

4. Релаксаторы с распределением Коула-Коула

Исследование сильных и слабых релаксационных поляризацій проведено нами для некоторых недебаевских диэлектриков [5–7]. Распределение Коула–Коула предложено в 1941 году [8]. Оно описывается соотношением для комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j\omega\tau)} (1 - \alpha). \quad (10)$$

Такому распределению соответствует более широкая область дисперсии, чем в дебаевском случае. Вместо полукружности на диаграмме Коула–Коула имеет место дуга. При параметре распределения $\alpha = 0$ происходит переход к распределению Дебая; чем ближе α к единице, тем более размыта функция распределения времен релаксации. Во многих экспериментальных работах удавалось описать результаты исследования релаксационной поляризации с помощью этого распределения (см., например, [9]). На частотные зависимости ϵ'' , описывающие распределение Коула–Коула, сквозная проводимость воздействует так же, как в дебаевских случаях. Однако степень воздействия сквозной проводимости зависит от параметра распределения α . Тем не менее, при любом α находится величина $\sigma_{\text{ст}}$, при

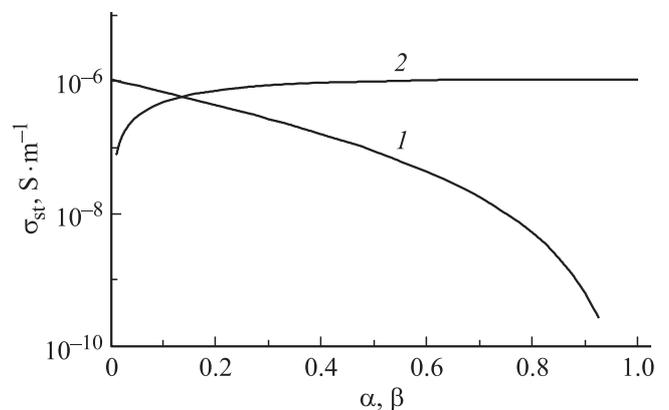


Рис. 8. Величина сквозной электропроводности, приводящей к исчезновению экстремумов на зависимостях $\epsilon''(\omega)$, как функция параметров распределений Коула–Коула (1) и Дэвидсона–Коула (2).

которой исчезают экстремумы на зависимости $\epsilon''(\omega)$. Зависимость величины удельной сквозной электропроводности, приводящей к исчезновению экстремумов на кривых $\epsilon''(\omega)$, от величины параметра распределения α приведена на рис. 8.

Исследование показало, что при $\alpha < 0.2$ находится такое значение $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$, при превышении которого экстремумы на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ не исчезают при любой величине σ_{st} . Это означает, что при $\alpha < 0.2$ в образце диэлектрика возможно развитие как сильных, так и слабых релаксационных процессов. При $\alpha > 0.2$ всегда находятся значения σ_{st} , при которых экстремумы на зависимостях $\text{tg } \delta(\omega)$ исчезают. Таким образом, при $\alpha > 0.2$ распределение Коула–Коула может обеспечивать развитие только слабых релаксационных процессов. На рис. 9 приведена зависимость от параметра распределения α отношения $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$, при превышении которого процесс релаксационной поляризации становится сильным. Как видно из рисунка, при уходе от дебаевского распределения (рост α) возникновение сильного процесса требует

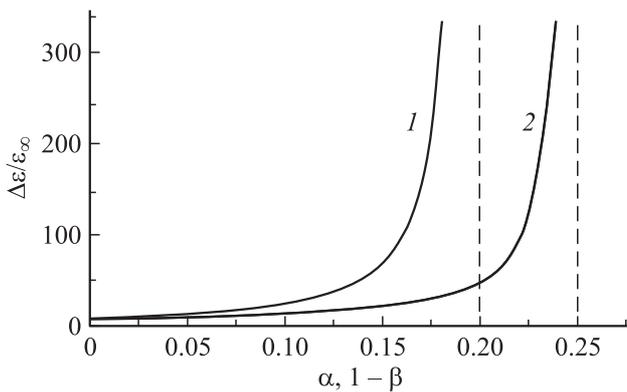


Рис. 9. Граничные значения $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$ как функции параметров распределений Коула–Коула (1) и Дэвидсона–Коула (2). При значениях, меньших, чем граничные, процесс слабый. Вертикальные штриховые линии — предельные значения α и $1 - \beta$, при превышении которых процесс не может стать сильным.

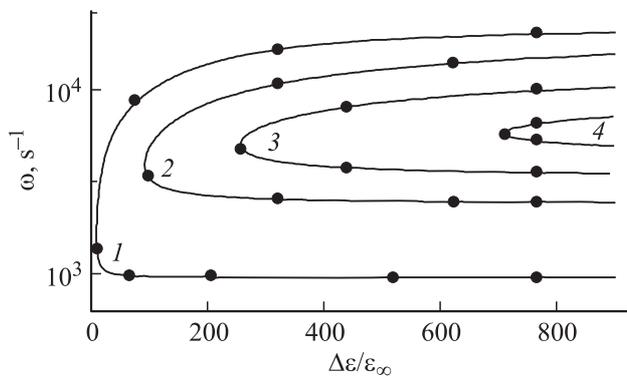


Рис. 10. Частотные положения экстремумов на зависимостях $\text{tg } \delta(\omega)$ для диэлектриков с распределением релаксаторов Коула–Коула как функции $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$. Сплошные кривые — результаты для всего диэлектрика, точки — вклад сквозной электропроводности. α : 1 — 0, 2 — 0.15; 3 — 0.17; 4 — 0.185.

большого вклада релаксационных процессов. Как и для дебаевского распределения, возникает вопрос о влиянии электропроводности на разделение процессов релаксационной поляризации на сильные и слабые. Уравнения, описывающие появление экстремумов на частотных зависимостях $\text{tg } \delta$, для всего образца и для вклада сквозной проводимости дают одинаковые частотные значения в случае сильных процессов, а для слабых процессов исчезновение экстремумов на этих зависимостях происходит одновременно. Это видно из рис. 10, на котором показаны положения экстремумов на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ как функции $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$. На частотных зависимостях мнимых частей комплексной проводимости нами обнаружены экстремумы. Однако эти экстремумы имеют место не всегда, а только при тех же условиях, при которых существует переход к сильным релаксационным процессам. Расчет частотного положения экстремумов на этих зависимостях дает абсолютно те же значения, что и в случае частотной зависимости вклада сквозной проводимости в $\text{tg } \delta$. Различие заключается лишь в том, что положение максимумов на первой из этих зависимостей на второй занимают минимумы и, наоборот, положение минимумов на первой соответствует положению максимумов на второй. Такая ситуация не случайна. Функции, описывающие положения экстремумов в этих двух зависимостях являются с точностью до константы взаимно обратными. Указанное чередование максимумов и минимумов является еще одним доказательством того, что деление релаксационных процессов на сильные и слабые обусловлено именно вкладом в $\text{tg } \delta$ сквозной проводимости.

5. Релаксаторы с распределением Дэвидсона–Коула

Распределение Дэвидсона–Коула предложено в 1951 г. [10]. Оно описывается соотношением для комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \tag{11}$$

Распределение является односторонним. Это приводит к его смещению в высокочастотную область. При значении параметра распределения $\beta = 1$ имеет место переход к дебаевскому случаю. Чем ближе β к нулю, тем более вытянута функция в высокочастотную область. Достаточно быстро были найдены диэлектрики с релаксационной поляризацией, описываемой этим распределением [11]. Как и в других ранее рассмотренных случаях распределения релаксаторов рост сквозной проводимости обязательно приводит к исчезновению экстремумов на зависимости $\epsilon''(\omega)$. Однако степень воздействия сквозной проводимости зависит от параметра распределения β (рис. 11). Зависимость величины сквозной электропроводности, приводящей к исчезновению экстремумов на кривых $\epsilon''(\omega)$, от величины параметра

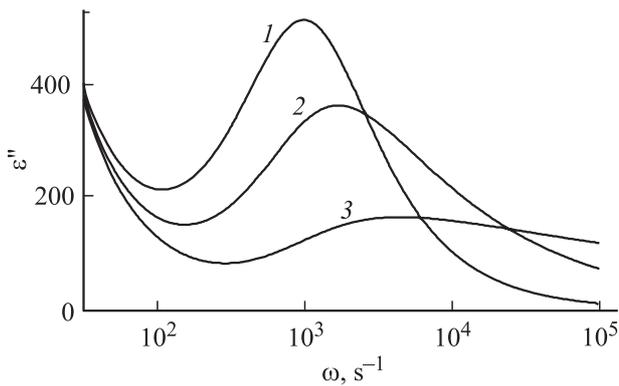


Рис. 11. Частотные зависимости мнимых частей диэлектрической проницаемости диэлектриков с распределением релаксаторов Дэвидсона–Коула при различных параметрах распределения. β : 1 — 1, 2 — 0.5, 3 — 0.2. $\sigma = 4 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

распределения β показана на рис. 8. Исследование частотной производной от выражения, описывающего для этого распределения зависимость $\text{tg } \delta$, показало, что при $\beta > 0.74$ находится такое значение $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$, при превышении которого экстремумы на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ не исчезают при любой величине $\sigma_{\text{ст}}$. Это означает, что при $\beta > 0.74$ в образце диэлектрика возможно развитие как сильных, так и слабых релаксационных процессов. При $\beta < 0.74$ всегда находятся значения $\sigma_{\text{ст}}$, при которых экстремумы на кривых $\text{tg } \delta(\omega)$ исчезают. Таким образом, при $\beta < 0.74$ распределение Дэвидсона–Коула может обеспечивать развитие только слабых релаксационных процессов. На рис. 9 приведена зависимость от параметра распределения β отношения $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$, при превышении которого процесс релаксационной поляризации становится сильным (для удобства восприятия представлена зависимость от $1 - \beta$). Как видно из этого рисунка, при уходе от дебаевского распределения (убывание β) сильный процесс требует большего вклада релаксационных поляризаций. Причина перехода от слабого к сильному релаксационному процессу и в этом случае остается прежней — определяющее влияние при большой сквозной проводимости на величину $\text{tg } \delta$. И при этом распределении частотные положения экстремумов на зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$ для диэлектрика совпадают с экстремумами вклада в $\text{tg } \delta(\omega)$ сквозной проводимости, совпадают также отношения $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$, вызывающие переход от сильных процессов к слабым, с отношениями $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$, при которых исчезают экстремумы на зависимости $\sigma''(\omega)$.

6. Причина разделения релаксационных процессов на сильные и слабые

Выражение для вклада сквозной проводимости в тангенс угла диэлектрических потерь при любом распреде-

лении релаксаторов имеет вид

$$\text{tg } \delta_A = \frac{\sigma_{\text{ст}}(\omega\varepsilon_0)}{\varepsilon_\infty + F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)}. \quad (12)$$

В выражении (12) функция $F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)$ вносит вклад в диэлектрическую проницаемость релаксационного процесса (τ — его время релаксации). Явный вид этой функции зависит от выбранного распределения релаксаторов. В случае сильных релаксационных процессов на частотных зависимостях мнимых частей комплексной проводимости σ'' также имеются экстремумы (максимум и минимум), а в случае слабых процессов частотная зависимость $\sigma''(\omega)$ является монотонной. Выражение для $\sigma''(\omega)$ имеет вид

$$\sigma'' = \omega(\varepsilon_\infty + F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)). \quad (13)$$

Это означает, что выражения (12) и (13) с точностью до константы являются взаимно обратными функциями. Экстремумы на зависимостях, описываемых этими выражениями, совпадают по частоте. Причину разделения релаксационных процессов на сильные и слабые можно найти, анализируя выражение (13), что проще, чем анализировать выражение (12). Выражение (13) представляет собой произведение двух функций: $y = \omega$ и $\varepsilon' = \varepsilon_\infty + F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)$. Таким образом, наличие или отсутствие экстремумов для (12), (13) зависит от соотношения ε_∞ и $\Delta\varepsilon$ и их функциональной связи, определяемой используемым распределением релаксаторов. Априори ясно, что необходима отсутствовавшая до сих пор классификация релаксационных процессов по величине их вклада в диэлектрическую проницаемость диэлектрика. Таким образом, найденные критерии перехода от сильных процессов к слабым являются математическим выражением соотношения вкладов процессов релаксационных поляризаций и быстрых поляризационных процессов, что и позволяет осуществить такую классификацию. В самой функции ε' граница разделения процессов не видна, но при умножении ее на ω эта граница выявляется, что выражается в частотном поведении таких технических характеристик, как σ'' и $\text{tg } \delta$, при большой электропроводности.

7. Экспериментальные данные по сильным релаксационным процессам

Анализ литературных данных показывает, что сильные релаксации действительно часто наблюдаются в гетерогенных материалах. К их числу относятся пластифицированные полимеры нанокомпозитных электролитов [12–15]. В этих материалах при наличии дисперсии ε' отсутствуют частотные экстремумы ε'' . На основе литературных данных о частотном поведении ε' и ε'' нами рассчитаны частотные зависимости $\text{tg } \delta$ и σ'' . На зависимостях $\text{tg } \delta(\omega)$ и $\sigma''(\omega)$ обнаружены экстремумы,

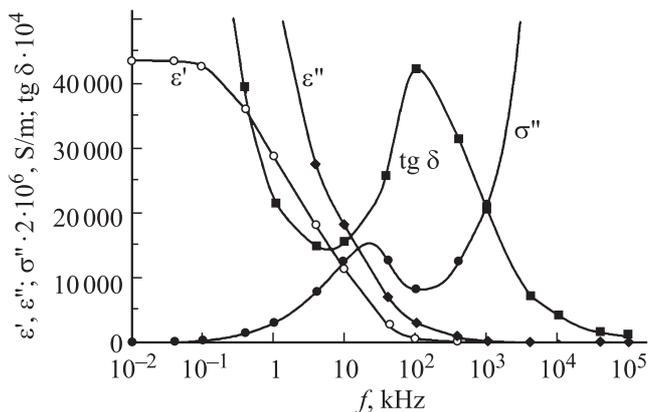


Рис. 12. Частотные зависимости электрических параметров керамического диэлектрика $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$. Температура 500°C . Расчет параметров проведен по данным [21].

которые свидетельствуют о том, что релаксационные процессы являются сильными. Сильные релаксационные процессы могут развиваться и в керамических материалах [16–21] (рис. 12), а также в других гетерогенных структурах [22].

8. Заключение

Исследование влияния сквозной электропроводности на характеристики процессов релаксационной поляризации при различных распределениях релаксаторов показало следующее.

1. При наличии в диэлектрике с релаксационной поляризацией сквозной электропроводности экстремумы на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь сохраняются при больших величинах сквозной электропроводности, чем экстремумы на частотных зависимостях мнимых частей диэлектрической проницаемости.

2. Для всех исследованных распределений релаксаторов установлены отношения $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$, при превышении которых увеличение сквозной электропроводности не может привести к исчезновению частотных экстремумов на зависимостях $\text{tg } \delta(\omega)$. Это обстоятельство позволило разделить процессы релаксационной поляризации по возможности их наблюдения в условиях высокой сквозной электропроводности на сильные и слабые.

3. Определено, что при тех же условиях, при которых в диэлектриках могут наблюдаться сильные процессы релаксационной поляризации, на частотных зависимостях мнимых частей электрической проводимости этих диэлектриков имеются два экстремума.

4. Ответственным за различное частотное поведение тангенса угла диэлектрических потерь является воздействие именно сквозной электропроводности. Однако и в таких диэлектриках энергии активации процессов релаксационной поляризации могут определяться по методу Аррениуса.

5. Разделение релаксационных поляризаций на сильные и слабые зависит от имеющегося в диэлектриках распределения релаксаторов и соотношения вкладов в диэлектрическую проницаемость диэлектрика релаксационных и быстрых поляризационных процессов.

6. Сильные релаксационные процессы часто обнаруживаются в гетерогенных диэлектриках.

Список литературы

- [1] Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев. Теория диэлектриков. Энергия. М. (1965). 342 с.
- [2] А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатина. Письма в ЖТФ **28**, 18, 61 (2002).
- [3] Г.И. Сканава. Физика диэлектриков (область слабых полей). ГИТТЛ, М.–Л. (1949). 500 с.
- [4] А.Р. Хиппель. Диэлектрики и волны. ИИЛ, М. (1960). 440 с.
- [5] А.С. Богатин, А.В. Турик, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, Е.В. Андреев. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 8, 1196 (2010).
- [6] А.С. Богатин, А.В. Турик, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, Е.В. Андреев. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 8, 1115 (2010).
- [7] А.С. Богатин, А.В. Турик, С.А. Ковригина, Е.В. Андреев. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 9, 1266 (2010).
- [8] K.S. Cole, R.H. Cole. J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
- [9] В.К. Ярмаркин, С.П. Тесленко. ФТТ **40**, 10, 1915 (1998).
- [10] D.W. Dawidson, R.H. Cole. J. Chem. Phys. **19**, 1484 (1951).
- [11] S.K. Gard, C.P. Smyth. J. Phys. Chem. **69**, 4, 1294 (1965).
- [12] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, B.K. Samantaray. Int. J. Electrochem. Sci. **3**, 597 (1998).
- [13] R.J. Sengwa, S. Choudhary, S. Sankhla. Express Polymer Lett. **2**, 11, 800 (2008).
- [14] R.J. Sengwa, S. Choudhary, S. Sankhla. Ind. J. Eng. Mater. Sci. **16**, 395 (2009).
- [15] R.J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B.H. Jones, R.H. Colby, J. Runt. J. Chem. Phys. **124**, 144903 (2006).
- [16] S. Yanez-Vilar, A. Castro-Couceiro, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodriguez. Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2265 (2005).
- [17] M. H. Abdullah, A. N. Yusoff. Pertanika J. Sci. Technol. **6**, 2, 95 (1998).
- [18] А.Н. Васильев, О.С. Волкова. ФНТ **33**, 11, 1181 (2007).
- [19] B. Rivas-Murias, J. Mira, A. Fondado, M.A. Senaris-Rodriguez, J. Rivas. Bol. Soc. Esp. Ceram. **45**, 3, 169 (2006).
- [20] Y. Wang, L. Ni, X.M. Chen. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. DOI 10.1007/s 10884-010-0140-9 (2010).
- [21] C.P. Walter, A.S. Halim, W.M. Daur, W. Yusoff, Z.A. Talib, M. Mazni. J. Fundam. Sci. **5**, 63 (2009).
- [22] И.А. Малышкина, С.Е. Бурмиров, Н.Д. Гаврилова. Высокомолекуляр. соединения Б **47**, 8, 1563 (2005). соед., сер. **47**, 8, 1563 (2005).