04

Релаксационные процессы в диэлектриках с недебаевскими спектрами

© А.В. Турик, А.С. Богатин, Е.В. Андреев

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: turik@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2011 г.)

Исследованы особенности релаксационных процессов в диэлектриках с недебаевскими спектрами. Объяснена причина различия релаксационных частот диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь (проводимости). Показано, что средняя частота релаксации проводимости значительно (в ряде случаев на несколько порядков) превышает частоту релаксации диэлектрической проницаемости благодаря увеличению в спектрах проводимости статистического веса релаксационных процессов малыми временами релаксации.

1. Введение

Для исследования релаксационных процессов в диэлектриках с дебаевскими спектрами достаточно измерения частотных зависимостей действительной $\varepsilon'(\omega)$ и мнимой $\varepsilon''(\omega)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ [1–3]. Релаксация удельной проводимости $\gamma = \gamma' + i\gamma'' = i\omega\varepsilon_0\varepsilon = \omega\varepsilon_0(\varepsilon'' + i\varepsilon')$ или удельных диэлектрических потерь $p = \gamma' E_m^2/2 = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' E_m^2/2$ ($E = E_m \cos\omega t$ — напряженность приложенного к диэлектрику электрического поля, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума) происходит на тех же частотах $\omega_r = 1/\tau$, и ее исследоание для дебаевских диэлектриков с одним временем релаксации τ практически не дает новой информации. Однако в работах [4–6] показано, что для недебаевских диэлектриков, характеризующихся ограниченной со стороны малых времен непрерывной областью распределения времен релаксации, имеет место значительное (в некоторых случаях на несколько порядков) различие средних частот релаксации проводимости ω_r^γ и диэлектрической проницаемости ω_r^ε. Различие ω_r^γ и ω_r^ε мало исследовано и не упоминается в классических работах [1–3] по физике диэлектриков.

2. Основные положения и формулы

Рассмотрим однокомпонентный диэлектрик с функцией распределения времен релаксации $f(\tau)$ в виде прямоугольника: $f(\tau) = h = \mathrm{const}$ в интервале $\tau_1 \le \tau \le \tau_2$ и $f(\tau) = 0$ при $\tau < \tau_1$ и $\tau > \tau_2$ ($f(\tau)d\tau$ — вероятность нахождения времени релаксации в интервале от τ до $\tau + d\tau$). В таком диэлектрике релаксатор на микроуровне не может быть описан моделью глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия (релаксатор Фрелиха [7]). Согласно [1,2], действительная и мнимая части комплексной ε диэлектрика в случае отсутствия взаимодействия между релаксаторами и линейной суперпозиции вкладов различных групп зависят от $f(\tau)$, статической (ε_s) и высокочастотной (ε_∞) диэлектрических проницаемостей и частоты ω следующим образом:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{f(\tau)d\tau}{1+\omega^2\tau^2},$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{\omega\tau f(\tau)d\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \int_0^\infty f(\tau)d\tau = 1. \qquad (1)$$

В случае одного времени релаксации ($f(\tau)$ — дельта-функция) выражения (1) упрощаются и сводятся к формулам Дебая. Фигурирующая в $f(\tau)$ константа $h = 1/(\tau_2 - \tau_1)$ определялась из условия нормировки (1). Подстановка $f(\tau) = h$ в (1) и использование таблиц неопределенных интегралов [8] позволяют получить выражения

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{h}{\omega}(\mathrm{arctg}\,\omega\tau_2 - \mathrm{arctg}\,\omega\tau_1),$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{h}{2\omega}\ln\frac{1+\omega^2\tau_2^2}{1+\omega^2\tau_1^2}, \quad h = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1}. \qquad (2)$$

3. Результаты и обсуждение

Результаты выполненных по формулам (2) расчетов иллюстрируются рис. 1. Согласно (2), релаксационная частота $\omega_r^\gamma = 1/\sqrt{\tau_1\tau_2}$, тогда как $\omega_r^\varepsilon \approx (\tau_1 + \tau_2)/2$. По мере расширения интервала $[\tau_1, \tau_2]$ происходит сдвиг ω_r^γ в область высоких частот. При $\tau_2/\tau_1 \gg 1$ ω_r^γ может превышать ω_r^ε на много порядков, причем $\omega_r^\gamma/\omega_r^\varepsilon \gg \varepsilon_s/\varepsilon_\infty$. Следовательно, рассматриваемый эффект не может быть следствием различия времен нормальной (retardation) и обратной (relaxation) релаксаций в линейной среде. Как показано в [9], это различие обусловлено особенностями поведения диэлектрика под действием постоянного напряжения (retardation) и постоянного заряда (relaxation), причем отношение времен ретардации и релаксации равно $\varepsilon_s/\varepsilon_\infty$.

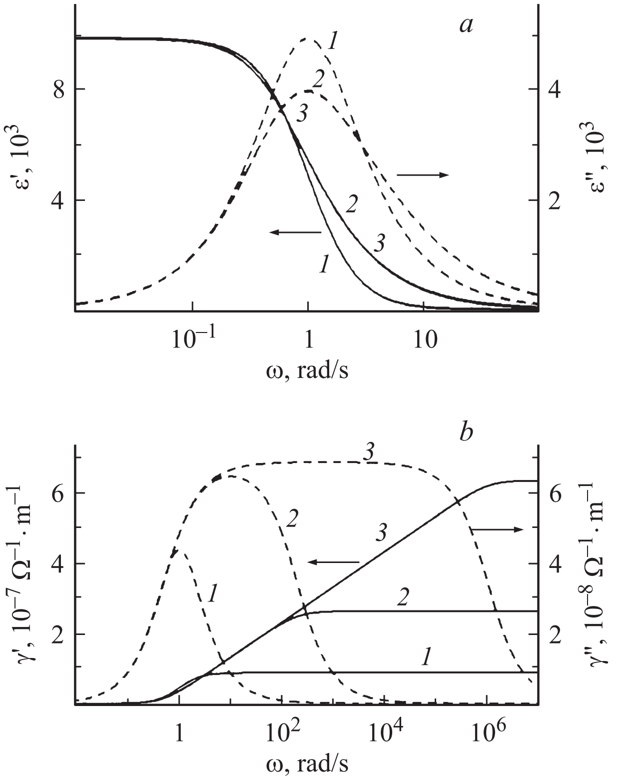

Рис. 1. Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической поницаемости (a) и проводимости (b) диэлектрика с функцией распределения времен релаксации в виде прямоугольника. $\varepsilon_s = 10^4$, $\varepsilon_\infty = 10^2$. *1* — $\tau_1 = \tau_2 = 1$ s (Debye); *2* — $\tau_1 = 0.005$ s, $\tau_2 = 1.995$ s; *3* — $\tau_1 = 0.000001$ s, $\tau_2 = 1.999999$ s.

Огромный рост $\omega_r^\gamma = 1/\sqrt{\tau_1\tau_2}$ при $\tau_1 \to 0$ обусловлен увеличением статического веса релаксационных процессов с малыми временами релаксации и большой начальной проводимостью абсорбционных токов $g_r \sim 1/\tau$ [3]. Действительно, диэлектрические потери — следствие протекания абсорбционных токов, не успевающих спадать на высоких частотах. А так как при расширении интервала $[\tau_1, \tau_2]$ появляется и расширяется область малых τ, для предотвращения спадания соответствующих малым τ абсорбционных токов происходит сдвиг ω_r^γ в область высоких частот. Одновременно увеличиваются γ' и максимальная величина γ''. Размытие (расширение по оси ω) спектра ε' с ростом ширины интервала $[\tau_1, \tau_2]$ приводит к возникновению плато на кривой $\gamma'' = \omega\varepsilon_0(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$, получающейся после исключения из γ'' сингулярного (расходящегося при $\omega \to \infty$) члена $\omega\varepsilon_0\varepsilon_\infty$.

Роль релаксационных процессов с малыми τ иллюстрируется рассмотрением диэлектрика с функцией распределения времен релаксации в виде параболы $f(\tau) = h + p(\tau - \tau_0)^2 > 0$ в интервале $\tau_1 \le \tau \le \tau_2$ и $f(\tau) = 0$ при $\tau < \tau_1$ и $\tau > \tau_2$. Результаты выполненных по формулам (1) расчетов иллюстрируются рис. 2. В случае параболы с максимумом в центральной точке $\tau_0 = (\tau_1 + \tau_2)/2$ ($h > 0$) отсутствует сколько-нибудь широкая область с малыми временами релаксации. Сдвиг области релаксации γ в область высоких частот и

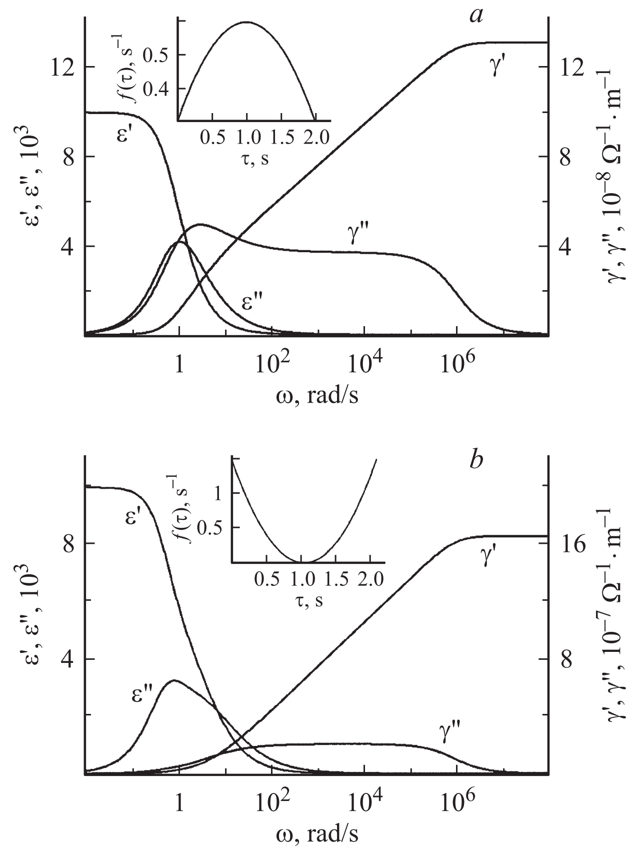

Рис. 2. Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической поницаемости (ε' и ε'') и проводимости (γ и γ'') диэлектрика с функцией распределения времен релаксации в виде параболы. $\varepsilon_s = 10^4$, $\varepsilon_\infty = 10^2$, $\tau_1 = 0.000001$ s, $\tau_2 = 1.999999$ s.

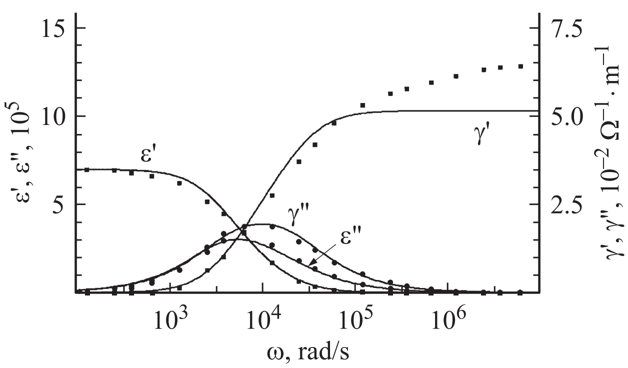

Рис. 3. Экспериментальные диэлектрические спектры $CaMn_7O_{12}$ при 255 K ([10], точки) и частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (ε' и ε'') и проводимости (γ' и γ''), рассчитанные для диэлектрика с функцией распределения времен релаксации в виде прямоугольника (сплошные линии, $\varepsilon_s = 692\,000$, $\varepsilon_\infty = 66.1$, $\tau_1 = 2.9 \cdot 10^{-5}$ s, $\tau_2 = 3.5 \cdot 10^{-4}$ s).

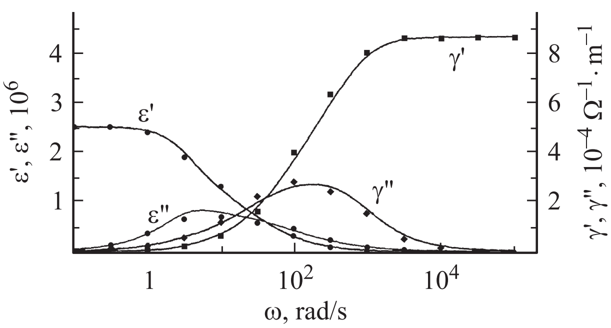

Рис. 4. Экспериментальные диэлектрические спектры PEO$-$Cs$^+$ при 100°C ([11], точки) и частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (ε' и ε'') и проводимости (γ' и γ''), рассчитанные для диэлектрика с функцией распределения времен релаксации в виде параболы (сплошные линии, $\varepsilon_s = 2.51 \cdot 10^6$, $\varepsilon_\infty = 10^4$, $\tau_1 = 0.001$ s, $\tau_2 = 0.288$ s).

различие ω_r^γ и ω_r^ε незначительны. В случае же параболы с минимумом в точке τ_0 $(h = 0)$ имеется достаточно широкая область с малыми временами релаксации. Потому спектры ε и γ в основных чертах согласуются со спектрами на рис. 1, полученными для прямоугольной функции $f(\tau)$. В частности, выполняется соотношение $\omega_r^\gamma \gg \omega_r^\varepsilon$.

Экспериментальное подтверждение возможности большого различия средних частот релаксации ω_r^γ и ω_r^ε иллюстрируется рис. 3 и 4, на которых приведены диэлектрические спектры $CaMn_7O_{12}$ при 255 K [10] и полимерного электролита PEO$-$Cs$^+$$\big((CH_2CH_2O)_n - Cs^+\big)$ при 100°C [11]. Здесь же показаны результаты аппроксимации этих спектров с помощью равновероятного (в виде прямоугольника, $f(\tau) = h$) и параболического $\big(f(\tau) = p(\tau - \tau_0)^2,\ p > 0,\ \tau_0 = (\tau_1 + \tau_2)/2,\ f(\tau_0) = 0\big)$ распределения времен релаксации соответственно.

4. Заключение

Таким образом, большое различие средних времен релаксации ω_r^ε и ω_r^γ, невозможное в диэлектриках с дебаевскими спектрами, в материалах с ограниченной со стороны малых времен областью распределения времен релаксации проявляется очень четко: ω_r^γ может превышать ω_r^ε на много порядков. При больших $(\omega \to \infty)$ частотах, как видно из (1) и (2), $\varepsilon''(\omega) \sim 1/\omega$ и $\gamma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''$ выходит на плато (насыщается). При этом частоты, на которых начинается плато γ', на несколько порядков больше частот, на которых заканчивается плато ε'.

Список литературы

[1] Г. Фрёлих. Теория диэлектриков. ИИЛ, М. 1960. 252 с.
[2] В. Браун. Диэлектрики. ИИЛ, М. 1961. 328 с.
[3] Г.И. Сканави. Физика диэлектриков (область слабых полей). ГИТТЛ, М.-Л. 1949. 500 с.
[4] А.В. Турик, А.И. Чернобабов, Г.С. Радченко, С.А. Турик. ФТТ **46**, 2139 (2004).
[5] А.В. Турик, М.Ю. Родинин. Письма в ЖТФ **36**, *1*, 37 (2010).
[6] А.В. Турик, М.Ю. Родинин. Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоматериалов. Тр. Первого Междунар. междисциплинар. симп. (TDM&PM). Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, Ростов н/Д (2009). С. 217.
[7] Р.Р. Нигматуллин, Я.Е. Рябов. ФТТ **39**, 101 (1997).
[8] И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. Наука, М. 1981. 720 с.
[9] J. Jäckle, R. Richert. Phys. Rev. E **77**. 054 402 (2008).
[10] А.Н. Васильев, О.С. Волкова. Физика низких температур **33**, 1181 (2007).
[11] R.J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B.H. Jones, R.H. Colby, J. Runta. J. Chem. Phys. **124**, 144 903 (2006).