

04

## Исследование электрофизических характеристик катион-замещенной керамики гексаалюмината бария методом импедансной спектроскопии

© Б.А. Беляев<sup>1,3</sup>, Н.А. Дрокин<sup>1,2</sup>, В.А. Полубояров<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>4</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: belyaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 12 июля 2017 г.)

Исследовано поведение частотных и температурных зависимостей импеданса измерительной ячейки, представляющей собой плоский конденсатор, заполненный керамикой гексаалюмината бария, в котором четыре катиона алюминия замещены железом ( $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Измерения проведены в диапазоне частот  $0.5\text{--}10^8$  Hz и в диапазоне температур  $20\text{--}375^\circ\text{C}$ . Предложен метод определения электрофизических характеристик исследуемой керамики с использованием эквивалентной электрической схемы, позволяющей снятые спектры импеданса аппроксимировать с достаточно высокой точностью. Обнаруженные особенности спектров показывают наличие в керамике двух отличающихся на три порядка времен электрической релаксации. Этот факт объясняется различием процессов переноса зарядов в объеме кристаллитов и в тонких межкристаллитных прослойках, для которых определены энергии активации зарядов.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45380.226

### 1. Введение

В настоящее время исследователи проявляют большой интерес к высокотемпературным керамикам на основе гексаалюмината бария ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в которых изоморфное замещение оксида алюминия на окислы железа или марганца приводит к появлению ряда новых структурных, механических и электрофизических свойств, полезных для технических приложений [1]. Из этих керамик изготавливают конструкции газовых турбин, так как они являются высокопрочными огнеупорами и, кроме того, обладают каталитическими свойствами глубокого окисления топлива при его высокотемпературном сжигании вплоть до температур  $1700^\circ\text{K}$  [2,3]. С другой стороны эти керамики обладают электрической проводимостью, что позволяет изготавливать на их основе высокотемпературные нагревательные элементы, способные работать в воздушной среде. При этом сильная температурная зависимость проводимости керамики открывает перспективы ее применения в электронике, например, возможность создания на ее основе терморезисторов, необходимых для автоматизации различных высокотемпературных технологических процессов. Однако изучение электрофизических свойств керамик важно не только для прикладных задач, но и для понимания природы часто наблюдаемых в них различных особенностей, например, особенностей высокочастотной поляризации и электрической релаксации.

Хорошо известно, что электропроводность керамик нередко возникает за счет ионов, находящихся вблизи дефектов: в междоузлиях или вблизи вакансий кристаллической решетки. Такие ионы могут перемещаться от одного дефекта к другому, а если к контактам образца приложено электрическое поле, то возникает электрический ток, обусловленный дрейфом ионов в направлении электродов. При наличии в составе керамики одноэлементных ионов, но с различной валентностью, электропроводность может возникать и за счет перескока электронов между этими ионами (электронный „прыжковый“ механизм проводимости). Такой тип проводимости типичен для целого ряда керамических материалов, в том числе и магнитоупорядоченных соединений (ферритов), содержащих в составе кристаллической решетки разновалентные ионы 3d-металлов [4].

Особенностью исследуемой в настоящей работе керамики гексаалюмината бария, в которой четыре катиона алюминия замещены железом ( $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ ), является тот факт, что ионы железа находятся в двух и трехвалентном состояниях в октаэдрических позициях кристаллической решетки со структурой магнетоплюмбита [3]. Это способствует возникновению электронных перескоков между локализованными состояниями ионов  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$  и появлению электронной „прыжковой“ проводимости. Однако при такой проводимости пространственное движение электронов в керамике часто бывает ограничено различными дефектами струк-

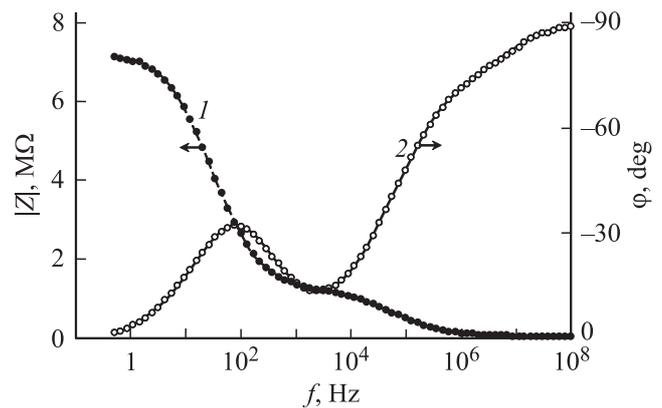
туры, потенциальными барьерами на границах кристаллитов, в том числе на межкристаллитных прослойках, вблизи которых могут возникать области накопления электрических зарядов. Это приводит к появлению локальных электрических полей, направленных противоположно внешнему электрическому полю и к возникновению пространственно неоднородной так называемой „миграционной“ поляризации. Признаками существования миграционной поляризации является аномально большое возрастание действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, наблюдаемое в области низких частот [5].

В настоящее время не существует детального представления о процессах электрической поляризации и природе проводимости в керамиках, получаемых на основе гексаалюмината бария, из-за недостаточности соответствующих экспериментальных исследований. Такие исследования, в частности, можно провести с использованием метода импедансной спектроскопии, который хорошо зарекомендовал себя при изучении электрофизических свойств жидких кристаллов, допированных ионным сурфактантом [6], исследовании границы электрод–жидкий кристалл [7], а также исследовании электрофизических свойств тонких магнитных пленок с nanoостровковой структурой [8]. Исследования спектров импеданса особенно актуальны для керамических материалов, которые представляют собой сложные по составу и строению гетерогенные среды, в которых электрофизические свойства формируются разнообразными процессами движения и накопления электрических зарядов, как в постоянных, так и в переменных электрических полях.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению поведения электрофизических характеристик керамики  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры и частоты для установления взаимосвязи между процессами электропереноса и диэлектрическими характеристиками этой керамики. Исследования проводятся в интервале температур  $20\text{--}375^\circ\text{C}$  и в диапазоне частот электрического поля  $0.5\text{ Hz--}100\text{ MHz}$  методом измерения полного комплексного сопротивления  $Z = Z' - iZ''$  (импеданса) измерительной ячейки, изготовленной в виде плоского конденсатора, заполненного керамикой.

## 2. Экспериментальные результаты

Исследуемая керамика была изготовлена методом горячего прессования при спекании исходного состава гексаалюмината бария, полученного механохимическим способом, описанным в работе [3], в котором четыре катиона алюминия замещены железом ( $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Измерительные ячейки для экспериментов изготавливались в виде плоских конденсаторов, которые представляли собой металлизированные с двух сторон пластины размером  $22.6 \times 8.4 \times 1.5\text{ mm}$ , вырезанные из полученной керамики. Металлизация

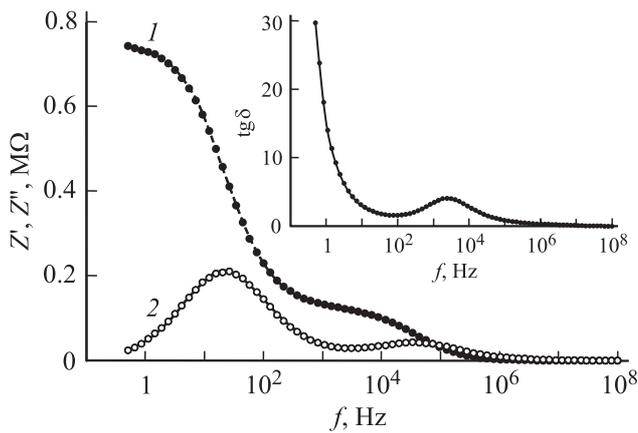


**Рис. 1.** Частотная зависимость модуля импеданса  $|Z|(f)$  (черные маркеры) и угла сдвига фазы между током и напряжением  $\varphi(f)$  (белые маркеры) емкостной ячейки с электродами из хрома на керамике  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ .

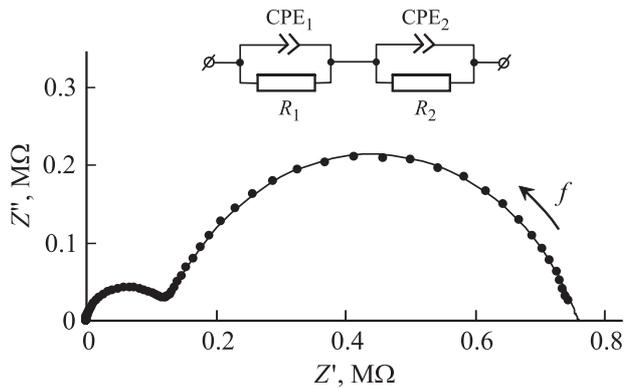
осуществлялась вакуумным термическим напылением либо хрома, либо никеля толщиной  $0.5\ \mu\text{m}$  на предварительно отполированные поверхности пластин. Заметим, что при измерении спектров импеданса выбор материала для контактов образцов весьма важен, так как вблизи электродов могут образовываться области накопления электрических зарядов [7], которые создают дополнительную миграционную поляризацию, маскируя поляризационные и релаксационные процессы в объеме исследуемого материала. Измерение частотных зависимостей импеданса приготовленных таким образом образцов проводилось на анализаторе спектров Agilent E5061B в диапазоне частот от  $0.5\text{ Hz}$  до  $100\text{ MHz}$  и в интервале температур от  $20$  до  $375^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 представлены частотные зависимости модуля импеданса  $|Z|(f)$  и сдвига фазы между током и напряжением  $\varphi(f)$  в емкостной измерительной ячейке с исследуемой керамикой, имеющей электроды из хрома. Зависимости сняты при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$ . Видно, что модуль полного комплексного сопротивления данной керамики (кривая 1) в области низких частот  $f \sim 0.5\text{ Hz}$  достигает максимального значения  $|Z| \sim 780\text{ k}\Omega$ , но с ростом частоты до  $f \sim 10^8\text{ Hz}$  уменьшается почти на пять порядков до  $|Z| \sim 20\ \Omega$ . Фазо-частотная характеристика импеданса (кривая 2) имеет явно выраженные минимум  $\varphi_{\min} \sim -32^\circ$  вблизи  $f = 100\text{ Hz}$  и максимум  $\varphi_{\max} \sim -14^\circ$  вблизи  $f = 2.5\text{ kHz}$ . С дальнейшим увеличением частоты фазовый сдвиг стремится к значению  $\varphi = -90^\circ$ , что говорит о значительном уменьшении потерь в емкостной ячейке, и практически об исчезновении вклада проводимости в процесс диэлектрической поляризации керамики. Отметим, что поведение  $|Z|(f)$  и  $\varphi(f)$  для образца измерительной ячейки с электродами из никеля качественно не отличается от зависимостей приведенных на рис. 1.

Факт уменьшения вклада проводимости в процесс диэлектрической поляризации керамики на высоких ча-



**Рис. 2.** Частотные зависимости действительной — 1 и мнимой — 2 компонент импеданса керамики  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ , измеренные на емкостной ячейке с электродами из хрома. На вставке частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь.



**Рис. 3.** Годограф импеданса емкостной ячейки с электродами из хрома на керамике  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$  (точки — эксперимент, сплошная линия — результаты аппроксимации с использованием эквивалентной электрической схемы).

стотах подтверждает частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta(f)$ , представленная на вставке рис. 2, который определяется как отношение действительной компоненты импеданса  $Z' = |Z| \cos \varphi$  к его мнимой компоненте  $Z'' = -|Z| \sin \varphi$ . Частотная зависимость  $Z'$  представлена на рис. 2 черными маркерами (кривая 1), а  $Z''$  — белыми маркерами (кривая 2). На зависимости  $\text{tg} \delta(f)$  вблизи частоты  $f = 2.5 \text{ kHz}$  наблюдается ярко выраженный максимум, достигающий величины  $\text{tg} \delta \sim 4$ , однако с ростом частоты тангенс угла диэлектрических потерь быстро уменьшается, и при  $f = 100 \text{ MHz}$  он составляет величину  $\sim 10^{-2}$ .

Для интерпретации электрофизических процессов, происходящих в исследуемой керамике в переменном электрическом поле, удобно анализировать измеренные спектры импеданса, изобразив их в виде годографа [6,8], представляющего собой зависимость мнимой компоненты импеданса  $Z''$  от его действительной компоненты  $Z'$

(рис. 3). На рис. 3 видно, что годограф образует две соприкасающиеся „незавершенные“ полуокружности, одна из которых (меньшего диаметра) начинается практически из начала координат и соответствует спектру импеданса в области высоких частот, а вторая полуокружность (большого диаметра) соответствует спектру в области низких частот. Такой вид годографа свидетельствует о существовании в керамике двух различных механизмов проводимости, которые можно промоделировать эквивалентной схемой, показанной на вставке рис. 3.

Эквивалентная схема состоит из двух последовательно соединенных цепей, каждая из которых представляет собой резистор (активный элемент) с параллельно подключенным к нему реактивным элементом, обозначенных на схеме соответственно  $R_{1,2}$  и  $\text{CPE}_{1,2}$ . Необходимость привлечения этих элементов в схеме обусловлена тем, что центры как большой, так и малой полуокружностей, образующих годограф (рис. 3), находятся ниже оси ординат, а это является типичным признаком существования в исследуемом веществе структурных и электрических неоднородностей, свойства которых определяются участками с неоднородными активными и реактивными характеристиками [9]. Подбирая номиналы элементов в эквивалентной схеме можно с необходимой точностью аппроксимировать точки годографа, построенного по измеренным спектрам импеданса.

Определить номиналы активных элементов эквивалентной схемы несложно, воспользовавшись следующими соображениями. При частоте  $f \rightarrow 0$  точка пересечения правого края „большой“ полуокружности с осью абсцисс соответствует величине статического сопротивления исследуемого образца  $Z' \equiv R_s \sim 7.8 \cdot 10^5 \Omega$ . Заметим, что учитывая размеры образца можно определить удельное сопротивление исследуемой керамики  $\rho_s \sim 9.6 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ . Очевидно, что сопротивление  $R_s$  является суммой сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  в эквивалентной схеме (см. вставку на рис. 3). Сопротивление  $R_1$  можно определить экстраполяцией правого края дуги малой полуокружности годографа на рис. 3 до пересечения с осью  $Z'$  ( $R_1 \sim 1.7 \cdot 10^5 \Omega$ ). В результате сопротивление  $R_2 = R_s - R_1 \sim 6.1 \cdot 10^5 \Omega$ . Заметим, что две частоты, отвечающие максимумам полуокружностей на годографе, являются частотами электрической релаксации двух механизмов проводимости:  $f_1 \sim 3.3 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ ,  $f_2 \sim 26.5 \text{ Hz}$ , по которым можно определить соответствующие времена релаксации  $\tau_1 \sim 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  и  $\tau_2 = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ .

При определении номиналов реактивных элементов эквивалентной схемы необходимо принимать во внимание тот факт, что структура в керамических материалах, как правило, неоднородная из-за различных по размерам и ориентации кристаллитов, разделенных межкристаллитными прослойками. Эти кристаллиты распределены по образцу случайным образом, формируя своеобразные фрактальные проводящие и поляризационные структуры, при этом межкристаллитные прослойки во многих

керамиках обычно находятся в аморфном состоянии, однако они могут быть и частично кристаллизованными. Для таких материалов подбор характеристик реактивных СРЕ-элементов в эквивалентной схеме является универсальным средством при моделировании наблюдаемых сложных поляризационных явлений, связанных с накоплением и переносом зарядов в образце. Для исследуемой керамики элемент СРЕ можно рассматривать как неидеальный конденсатор с частотно зависимой емкостью и добротностью или как элемент, характеристики которого соответствуют характеристикам фрагмента фрактальной структуры вещества [10]. В этом случае импеданс СРЕ-элемента можно записать в виде  $Z_{\text{СРЕ}} = A^{-1}(i\omega)^{-\eta}$  [10], где  $A$  — коэффициент пропорциональности,  $i$  — мнимая единица, а  $\eta$  — показатель, характеризующий фрактальную размерность структуры. Если  $\eta = 1$ , то элемент СРЕ соответствует обычному конденсатору, при этом коэффициент  $A$  имеет размерность емкости. Комплексный импеданс элемента СРЕ удобно записать, разделив вещественную и мнимую части

$$Z_{\text{СРЕ}} = \frac{1}{A(i\omega)^\eta} = \frac{1}{A\omega^\eta} \left[ \cos\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) - i \sin\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) \right]. \quad (1)$$

Очевидно, что для электрической схемы, состоящей из двух последовательно соединенных звеньев (см. вставку на рис. 3), полный импеданс  $Z(\omega)$  является суммой импедансов каждого звена  $Z_1(\omega)$  и  $Z_2(\omega)$

$$Z(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega). \quad (2)$$

Импедансы каждого из двух звеньев эквивалентной схемы вычислялись по формуле [11], полученной с учетом (1)

$$Z_{1,2}(\omega) = R_{1,2} \frac{1 + A_{1,2}\omega^{\eta_{1,2}} R_{1,2} \left( \cos \frac{\eta_{1,2}\pi}{2} - i \sin \frac{\eta_{1,2}\pi}{2} \right)}{1 + R_{1,2} A_{1,2} \omega^{\eta_{1,2}} \left( R_{1,2} A_{1,2} \omega^{\eta_{1,2}} + 2 \cos \frac{\eta_{1,2}\pi}{2} \right)}. \quad (3)$$

Параметры реактивных элементов эквивалентной схемы подбирались так, чтобы обеспечить наименьшее отклонение частотной зависимости ее импеданса от соответствующих измеренных характеристик на экспериментальных образцах. На рис. 3 сплошной линией показаны результаты такой аппроксимации, демонстрирующие достаточно хорошее согласие с результатами эксперимента, что подтверждает правомерность использования двухзвенной эквивалентной схемы для моделирования процессов поляризации и переноса зарядов в исследуемой керамике.

В табл. 1 приведены оптимальные параметры элементов эквивалентной схемы, полученные для образцов из исследуемой керамики  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$  как с электродами из хрома, так и с электродами из никеля. Из таблицы видно, что сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  у образца с никелевыми электродами заметно выше, что можно объяснить более высоким контактным сопротивлением

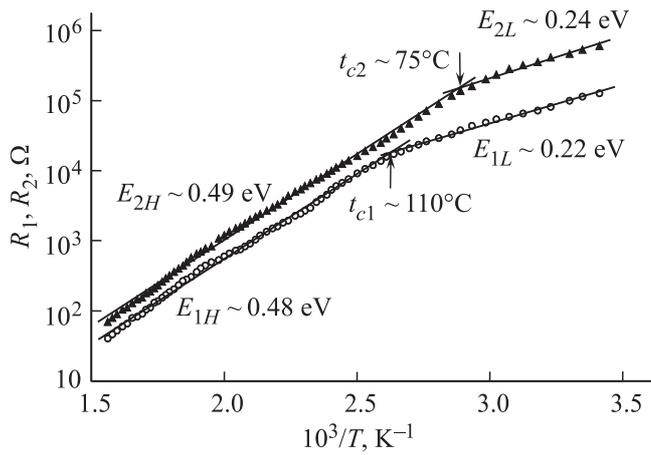
**Таблица 1.** Параметры элементов эквивалентной схемы для емкостных ячеек из керамики  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$  с электродами из хрома и никеля

Материал электродов	Cr	Ni
$R_1, \Omega$	$1.7 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$
$R_2, \Omega$	$6.1 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^6$
$\eta_1$	0.76	0.85
$\eta_2$	0.75	0.72
$A_1, (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\eta)$	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-10}$
$A_2, (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\eta)$	$3.7 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$

никелевых электродов, а поэтому результаты измерений, полученные на образце с электродами из хрома, можно считать более точными. Важно отметить, что хотя сопротивления  $R_1$  и  $R_2$ , отвечающие соответственно электрическому сопротивлению кристаллитов и межкристаллитных прослоек, мало отличаются друг от друга, однако учитывая тот факт, что толщина прослоек значительно меньше размеров кристаллитов, можно утверждать, что удельное электрическое сопротивление прослоек во много раз больше удельного сопротивления кристаллитов. В результате на этих прослойках между кристаллитами могут накапливаться заряды, образуя сеть своеобразных конденсаторов большой емкости, что и является причиной так называемой „миграционной“ поляризации. Этот факт подтверждает величина емкостного коэффициента  $A_2$  элемента СРЕ<sub>2</sub>, отвечающего межкристаллитным прослойкам, которая более чем на два порядка превышает емкостной коэффициент кристаллитов  $A_1$  (табл. 1).

Как известно, электрофизические свойства исследуемой керамики сильно зависят от температуры, в частности, при ее нагревании быстро растет электропроводность [3]. Известно также, что в случае существования прыжковой проводимости при нагревании материала возрастает вероятность преодоления барьеров носителями заряда, в результате сопротивление керамики будет уменьшаться по экспоненциальному закону  $R_s(T) = R_s \exp(E_a/k_B T)$  — закону Аррениуса, где  $E_a$  — энергия активации,  $T$  — температура по шкале Кельвина ( $^\circ\text{K}$ ),  $k_B$  — постоянная Больцмана. Для определения энергии активации были выполнены измерения частотных зависимостей импеданса керамики в интервале температур от 20 до  $375^\circ\text{C}$ , по которым были рассчитаны номиналы соответствующих элементов ее электрической модели (эквивалентной схемы).

На рис. 4 для образца с электродами из хрома представлены температурные зависимости сопротивлений электрической модели керамики  $R_1(t)$  и  $R_2(t)$ , построенные для удобства от обратной абсолютной температуры в логарифмических координатах. Видно, что представленные зависимости имеют по два участка, которые достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Это доказывает сам факт подчинения



**Рис. 4.** Температурная зависимость сопротивлений  $R_1$  (черные маркеры) и  $R_2$  (белые маркеры), рассчитанные из спектров импеданса для эквивалентной схемы емкостной ячейки, заполненной керамикой  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ . Прямые линии — аппроксимация участков зависимостей по закону Аррениуса.

экспериментальных зависимостей закону Аррениуса на каждом из участков температурных зависимостей, причем как для сопротивления кристаллитов  $R_1(t)$ , так и для сопротивления межкристаллитных прослоек  $R_2(t)$ . Кроме того, важно отметить, что пересечение аппроксимирующих прямых на этих зависимостях наблюдается в точке  $t_{c1} \sim 110^\circ\text{C}$  для температурной зависимости сопротивления кристаллитов и в точке  $t_{c2} \sim 75^\circ\text{C}$  — для межкристаллитных прослоек.

Очевидно, что по наклону аппроксимирующих прямых, воспользовавшись законом Аррениуса, несложно для каждого участка температурных зависимостей определить энергии активации. Как оказалось, эти энергии на низкотемпературных участках примерно вдвое меньше, чем на высокотемпературных участках, причем как для кристаллитов ( $E_{1L} \sim 0.22 \text{ eV}$ ,  $E_{1H} \sim 0.48 \text{ eV}$ ), так и для межкристаллитных прослоек ( $E_{2L} \sim 0.24 \text{ eV}$ ,  $E_{2H} \sim 0.49 \text{ eV}$ ) исследуемой керамики. Сравнивая величины энергий активации для кристаллитов и межкристаллитных прослоек, видно, что они на „низко“ температурных участках отличаются меньше, чем на 10%, а при высоких температурах всего лишь на  $\sim 2\%$ . Это говорит о том, что прыжковый механизм проводимости, связанный с перескоками электронов между локализованными состояниями ионов  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ , осуществляется как в объеме кристаллитов, так и в межкристаллитных прослойках.

Несмотря на то, что с повышением температуры частотные зависимости импеданса сильно изменяются, однако они по-прежнему хорошо аппроксимируются двухзвенной электрической схемой (см. вставку на рис. 3). Этот факт позволил определить температурные зависимости номиналов эквивалентной схемы, которые приведены в табл. 2 для трех температур, соответствующих границам температурного интервала

исследований и примерно его середине. Из таблицы видно, что при нагреве керамики наряду со значительным уменьшением сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  наблюдается существенное увеличение емкостных коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  элементов СРЕ-эквивалентной схемы. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры возрастает вероятность перескоков электронов, участвующих в прыжковой проводимости керамики, что способствует увеличению плотности накапливаемых зарядов на границах кристаллитов и межкристаллитных прослоек. Коэффициенты фрактальности структуры кристаллитов  $\eta_1$  и межкристаллитных прослоек  $\eta_2$ , как и следовало ожидать, почти не изменяются с ростом температуры.

Хорошо известно, что неоднородная поликристаллическая структура в керамиках, обладающая, как правило, различными дефектами, оказывает существенное влияние не только на частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, но и на частотные зависимости комплексной удельной проводимости. Частотные зависимости компонент комплексной относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  и комплексной удельной проводимости  $\sigma'(\omega)$ ,  $\sigma''(\omega)$  несложно рассчитать по спектрам действительной  $Z'(\omega)$  и мнимой  $Z''(\omega)$  составляющих комплексного импеданса измерительной емкостной ячейки (рис. 2), заполненной исследуемым материалом по формулам из [12,13]

$$\epsilon'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)d}{\epsilon_0\omega|Z(\omega)|^2S}, \quad \epsilon''(\omega) = \frac{Z'(\omega)d}{\epsilon_0\omega|Z(\omega)|^2S}, \quad (4)$$

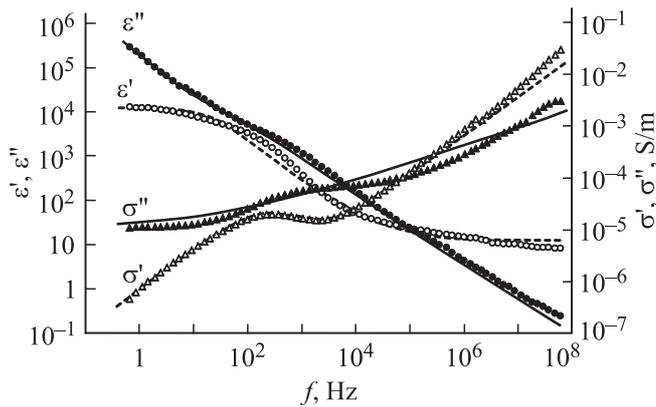
$$\sigma'(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{|Z(\omega)|^2} \frac{d}{S}, \quad \sigma''(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{|Z(\omega)|^2} \frac{d}{S}, \quad (5)$$

где  $d$  — толщина пластины исследуемой керамики,  $S$  — площадь контактов измерительной емкостной ячейки,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума.

На рис. 5 приведены частотные зависимости действительных и мнимых компонент диэлектрической проницаемости (круглые маркеры) и компонент удельной проводимости (треугольные маркеры), рассчитанных по формулам (4), (5) из спектров импеданса, снятых при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$ . Видно, что в исследуемом диапазоне  $0.5\text{--}10^8 \text{ Hz}$  с ростом частоты  $\epsilon'$  уменьшается

**Таблица 2.** Параметры элементов эквивалентной схемы для емкостной ячейки из керамики  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$  с электродами из хрома, полученные по спектрам импеданса, снятым при трех температурах

Температура образца, °C	20	160	375
$R_1, \Omega$	$1.7 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^3$	43
$R_2, \Omega$	$6.1 \cdot 10^5$	$5.4 \cdot 10^3$	65
$\eta_1$	0.76	0.71	0.87
$\eta_2$	0.75	0.78	0.77
$A_1, (\Omega^{-1} \cdot \text{с}^{\eta_1})$	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$
$A_2, (\Omega^{-1} \cdot \text{с}^{\eta_2})$	$3.7 \cdot 10^{-8}$	$8.1 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$



**Рис. 5.** Экспериментальные зависимости дисперсии компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  (круглые маркеры) и компонент удельной проводимости  $\sigma'$ ,  $\sigma''$  (треугольные маркеры). Линиями представлены результаты теоретической аппроксимации соответствующих зависимостей.

примерно на 3 порядка, а  $\varepsilon''$  уменьшается почти на 6 порядков, в то время как  $\sigma'$  увеличивается на 5 порядков, а  $\sigma''$  увеличивается примерно на 2 порядка. Отметим, что наблюдаемые особенности в характере поведения представленных зависимостей связаны, очевидно, с особенностями поляризации и движения зарядов в исследуемой керамике, что, в частности, подтверждается наличием двух частот релаксации  $f_1 \sim 3.3 \cdot 10^4$  Hz,  $f_2 \sim 26.5$  Hz, измеренных по годографу импеданса (рис. 3).

Отметим также, что наблюдаемые сравнительно большие значения компонент диэлектрической проницаемости в области низких частот обусловлены миграционной поляризацией керамики, связанной с накоплением заряженных частиц на границах раздела между кристаллитами и на существующих дефектах поликристаллической структуры. В области высоких и сверхвысоких частот миграционная поляризация постепенно исчезает вследствие большой инерционности процессов накопления зарядов на границах кристаллитов и дефектах исследуемой керамики, при этом в этой области частот диэлектрическая проницаемость обусловлена только поляризацией кристаллической структуры керамики.

В исследуемой керамике, как уже отмечалось, кристаллиты формируют своеобразные фрактальные проводящие и поляризационные структуры, а поэтому для теоретической аппроксимации экспериментальных частотных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости наиболее подходящей является модель Коул-Коула, для которой комплексная диэлектрическая проницаемость описывается следующим выражением:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\alpha}. \quad (6)$$

Здесь  $\varepsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная (оптическая) диэлектрическая

проницаемость,  $\tau$  — среднее время диэлектрической релаксации, а параметр  $0 < \alpha < 1$  характеризует степень „размытости“ времен релаксации около некоторого среднего значения. Из уравнения (6) несложно получить выражения для действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  компонент диэлектрической проницаемости [14]. Однако, принимая во внимание тот факт, что исследуемая керамика обладает комплексной проводимостью, к мнимой компоненте диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  необходимо добавить соответствующее слагаемое, в котором учитывается частотная дисперсия проводимости

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}](\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2\alpha}}, \quad (7)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2\alpha}} + \frac{\sigma'(\omega)}{\varepsilon_0\omega}. \quad (8)$$

Важно отметить, что существует несколько теорий прыжковой проводимости в материалах со сложной, в том числе фрактальной структурой, поэтому при моделировании частотной зависимости проводимости исследователи, как правило, выбирают эмпирические модели, учитывающие условия конкретного эксперимента. Например, частотная зависимость вещественной части прыжковой проводимости для большого числа соединений с переменной валентностью часто описывается степенным уравнением типа  $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + B\omega^n$ , где  $\sigma_{dc}$  — статическое значение проводимости,  $B$  — коэффициент пропорциональности, а степенной показатель  $0 < n < 1$  [5]. В некоторых случаях для согласия с экспериментом используются и более сложные степенные зависимости, например  $\sigma'(\omega) = B_1\omega^{n1} + B_2\omega^{n2}$  [15]. В нашем исследовании наилучшая аппроксимация экспериментальных значений, приведенных на рис. 5, достигается при использовании соотношения из работы [16]

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_H} \right)^n \right]. \quad (9)$$

Здесь  $\omega_H$  — характеристическая частота прыжков носителей заряда. Результаты такой аппроксимации действительной компоненты проводимости  $\sigma'(\omega)$  приведены на рис. 5 сплошной линией, построенной при следующих подобранных значениях констант: статическая удельная проводимость керамики  $\sigma_{dc} = 1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , характеристическая частота прыжков  $\omega_H = 200$  Hz и  $n = 0.35$ . Видно, что теоретическая зависимость  $\sigma'(\omega)$ , построенная по формуле (9), достаточно хорошо согласуется с экспериментом почти во всем диапазоне частот, но на краю высокочастотной области все же наблюдается небольшое расхождение.

Аппроксимации измеренных зависимостей  $\varepsilon'(\omega)$  по формуле (7) и  $\varepsilon''(\omega)$  по формуле (8) с учетом (9), представленные штриховыми линиями на рис. 5, построены при следующих подобранных значениях констант:  $\varepsilon_s = 1.3 \cdot 10^4$ ,  $\varepsilon_\infty = 9.8$ ,  $\tau = 6 \cdot 10^{-3}$  s и  $\alpha = 0.78$ . Видно,

что теоретические зависимости как действительной  $\epsilon'$ , так и мнимой  $\epsilon''$  компонент диэлектрической проницаемости достаточно хорошо согласуются с измеренными значениями практически во всем диапазоне частот. Однако на краю высокочастотной области наблюдается небольшое расхождение теории с экспериментом для  $\epsilon''(\omega)$ , что, очевидно, обусловлено вкладом действительной компоненты проводимости  $\sigma'(\omega)$ , аппроксимация которой по формуле (9), как уже отмечалось, имеет небольшое расхождение с экспериментом в высокочастотной области.

Для теоретической аппроксимации частотной зависимости мнимой компоненты удельной проводимости  $\sigma''(\omega)$  воспользуемся формулами (4), (5), из которых несложно получить выражение

$$\sigma''(\omega) = \epsilon_0 \epsilon'(\omega) \omega. \quad (10)$$

На рис. 5 сплошной линией представлена зависимость  $\sigma''(\omega)$ , построенная по формуле (10), которая качественно согласуется с результатами измерений, однако не отражает наблюдаемые небольшие особенности в поведении. Это объясняется простотой модели, в которой дисперсия  $\sigma''(\omega)$  определяется дисперсией эффективной емкости измерительной ячейки с образцом.

### 3. Заключение

Нами проведены исследования поведения частотных и температурных зависимостей импеданса измерительной ячейки в виде плоского конденсатора, заполненного керамикой гексаалюмината бария, в которой четыре катиона алюминия замещены железом ( $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Измерения проведены в диапазоне частот  $0.5\text{--}10^8$  Hz и в диапазоне температур  $20\text{--}375^\circ\text{C}$ . Предложен метод определения электрофизических характеристик исследуемой керамики с использованием эквивалентной электрической схемы, позволяющей снятые спектры импеданса аппроксимировать с достаточно высокой точностью. Это позволило качественно оценить не только электрофизические характеристики керамики, но и фрактальную размерность ее структуры. Обнаруженные особенности спектров показывают наличие в керамике двух отличающихся на три порядка времен электрической релаксации. Этот факт объясняется различием процессов переноса зарядов в объеме кристаллитов, имеющих фрактальную структуру, и в тонких межкристаллитных прослойках, для тех и других определены энергии активации зарядов.

Диэлектрические свойства керамики моделировались уравнением Коул-Коула, которое описывает дисперсионные свойства материалов с системой релаксаторов, при этом учитывалась также частотная зависимость прыжковой проводимости, для чего была выбрана эмпирическая модель из работы [16]. Используемые модели достаточно хорошо описывают поведение компонент комплексной диэлектрической проницаемости и комплекс-

ной проводимости керамики в исследуемом диапазоне частот. Однако вблизи высокочастотной границы диапазона начинается заметное отклонение теоретических зависимостей от измеренных, что может быть связано с существованием на высоких частотах более сложных процессов электрической и диэлектрической релаксации в исследуемой керамике. Поэтому для аппроксимации наблюдаемой дисперсии диэлектрической проницаемости и проводимости в более широком диапазоне частот возможно потребуется использовать уравнение Коул-Коула с непрерывной функцией распределения времен релаксации [17]. Эту функцию можно задать в результате моделирования или определить численными методами из экспериментально полученных диэлектрических спектров [18].

### Список литературы

- [1] M. Machida, K. Echuchi, H. Arai. Chem. Lett. 1993 (1986).
- [2] D.L. Trimm. Appl. Catal. **5**, 249 (1983).
- [3] В.А. Полуобояров, О.В. Андришкова, И.А. Паули, З.А. Коротаева. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах. НГТУ, Новосибирск (2011). 604 с.
- [4] Я. Смит, Х. Вейн. ИЛ, М. (1962). 496 с.
- [5] J.R. Macdonald. J. Non-Cryst. Sol. **197**, 83 (1996).
- [6] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, А.Н. Масленников. ФТТ **56**, 1403 (2014).
- [7] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин. ФТТ **57**, 170 (2015).
- [8] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин. ФТТ **54**, 340 (2012).
- [9] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. 2nd ed. A. John Wiley & Sons, Inc., Publication, USA (2005). 583 p.
- [10] Н.Г. Букун, А.Е. Укше. Электрохимия **45**, 1, 13 (2009).
- [11] А.Л. Зуев, В.Ю. Мишланов, А.И. Судаков, Н.В. Шакиров, А.В. Фролов. Рос. журн. биомеханики **16**, 1, 110 (2012).
- [12] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, V.K. Samantaray. Int. J. Electrochem. Sci. **3**, 597 (2008).
- [13] А.М. Солoduха, Г.С. Григорян. Вестн. ВГУ. Сер. физ. математика **1**, 51 (2010).
- [14] В.В. Новиков, О.А. Комкова. Технологии и конструирование в электронной аппаратуре **5**, 61 (2004).
- [15] R. Rizwana, T. Radha Krishna, A.R. James. P. Sarah. Cryst. Res. Technol. **42**, 699 (2007).
- [16] S. Saha, T.P. Sinha. Phys. Rev. B **65**, 134103-1 (2002).
- [17] F.D. Morgan, D.P. Lesmes. J. Chem. Phys. **100**, 671 (1993).
- [18] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов. ФТТ **48**, 724 (2006).