

06,04

## Причины отрицательного диэлектрического отклика в частотном диапазоне 0.5–20 MHz: моделирование и эксперимент (на примере керамики ниобата натрия)

© О.В. Малышкина<sup>1</sup>, Н.Е. Малышева<sup>2</sup>, Е.В. Дьякова<sup>1</sup>, М. Али<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный университет,  
Тверь, Россия

<sup>2</sup> Военная академия воздушно-космической обороны им. Маршала Советского Союза Г.К. Жукова,  
Тверь, Россия

<sup>3</sup> Тверской государственный медицинский университет,  
Тверь, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 23 апреля 2024 г.

Принята к публикации 20 июня 2024 г.

Проведены сравнительные исследования экспериментальных дисперсионных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости керамик ниобата натрия и рассчитанных на основании математической модели. Показано, что учет вклада в диэлектрический отклик комплексной проводимости, обусловленной резонансной поляризацией, позволяет в расчетной модели получить минимум на частотной зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, имеющий при высоких температурах отрицательные значения, что полностью соответствует экспериментально наблюдаемому диэлектрическому отклику.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая керамика, дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости, релаксационные процессы, резонансная поляризация.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58604.100

### 1. Введение

Возникновение в измерениях отрицательной емкости в последние годы перестало восприниматься как парадокс и достаточно широко обсуждается в литературе [1–8]. Здесь необходимо иметь в виду, что современные установки по измерению диэлектрических спектров в сравнительно низкочастотной области (до 30 MHz) измеряют амплитуду и фазу сигнала (т.е. импеданс в комплексной форме), по которому программно рассчитываются основные диэлектрические параметры, считываемые на выходе прибора. При положительной фазе сигнала в такой схеме измерения емкость фиксируется как отрицательная величина. Простейшая физическая интерпретация отрицательной емкости состоит в том, что поляризация находится в противофазе с управляющим электрическим полем  $E$  [2]. Наличие отрицательной емкости означает существование отрицательной диэлектрической проницаемости. Физический смысл данного явления — присутствие резонансных процессов в диэлектрическом отклике [1]. Если резонансные процессы в диэлектрическом отклике, подробно рассмотренные в [1–3], автор связывает с упругой ионной поляризацией, имеющей место на оптических частотах, то процессы, приводящие к отрицательной емкости, обусловленные временной задержкой в протекании тока, авторы [4,5] объясняют захватом носителей заряда ловушками различной природы и наличием механизма проводимости

аналогичного барьеру Шоттки. Протекание этих процессов осуществляется на частотах, значительно ниже оптических, поскольку роль „осцилляторов“ в данном случае играют заряды, локализованные на различных дефектах. Для керамик такими дефектами являются границы зерен.

Факт того, что в динамическом режиме ( $E = E(t)$ ) при существовании дисперсии диэлектрической проницаемости, диэлектрическая проницаемость имеет не только положительное, но и отрицательное значение, отмечал еще Ю.М. Поплавко [6 (стр. 46)]. Причиной резонансных эффектов автор [6] считает наличие затухающих осцилляторов и вводит параметр затухания ( $\Gamma$ ). Присутствие затухающего осциллятора приводит к существованию минимума на частотной зависимости  $\epsilon'$ , что является принципиальным признаком резонансной дисперсии и отличает ее от дисперсии, описываемой эмпирическими законами Дебая, Коула-Коула, Гаврильяка-Негами и др. Действительно, математическое моделирование диэлектрического отклика с учетом параметра затухания позволило нам воспроизвести диэлектрический отклик имеющий минимум [7]. В то же время учет только эффекта затухания сильно завышает расчетные значения диэлектрической проницаемости, по сравнению с наблюдаемыми в эксперименте. Только при одновременном учете релаксационной проводимости и эффектов затухания результаты математического моделирования совпали с экспериментальными данными, что позволило

описать проявление в эксперименте отрицательной диэлектрической проницаемости на частотах, значительно ниже оптических.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы осуществить моделирование диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и провести их сравнительный анализ с диаграммами, рассчитанными на основе экспериментальных данных. В качестве материала для получения экспериментальных результатов была выбрана керамика ниобата натрия —  $\text{NaNbO}_3$  (NN), основные компоненты которой были синтезированы одиночным синтезом при температуре  $650^\circ\text{C}$ , спекание образцов осуществлялось при  $1100^\circ\text{C}$  по методике, подробно описанной в работах [9,10]. Интерес к этому материалу обусловлен тем, что синтетический NN имеет семь различных структурных фаз [11,12] и, как следствие, большое количество разнородных фазовых переходов в температурном интервале  $360\text{--}640^\circ\text{C}$ . Состав, используемый для исследования, отличается тем, что согласно [10], структурный фазовый переход при  $360^\circ\text{C}$  у него является сегнетоэлектрическим. В процессе этого и при более высокотемпературных структурных фазовых переходах происходят изменения вида диаграмм диэлектрической дисперсии, которые можно считать „модельными“. Их анализ представляет интерес для отработки учета в процессе моделирования вклада проводимости и других механизмов в релаксационные процессы. Образцы керамики ниобата натрия были получены и исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

## 2. Теория

Математическое описание дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости и проводимости в переменном электрическом поле предполагает оперирование комплексными величинами. Мнимые части при этом не являются математическими абстракциями, а имеют реальную физическую интерпретацию.

В случае комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (1)$$

суть действительной части  $\varepsilon'(\omega)$  — относительная диэлектрическая проницаемость, мнимая часть  $\varepsilon''(\omega) = \text{tg } \delta(\omega) \cdot \varepsilon'(\omega)$  характеризует диэлектрические потери, здесь  $\text{tg } \delta(\omega)$  — тангенс угла диэлектрических потерь,  $\omega = 2\pi f$  — циклическая частота, а  $f$  — частота электрического поля. Учет зависимости от частоты обязателен, поскольку данное представление имеет смысл только в динамическом режиме.

При рассмотрении комплексной проводимости

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega), \quad (2)$$

под действительной частью понимают величину  $\sigma = 1/\rho$ , где  $\rho$  — удельное сопротивление материала.

Суть мнимой части проводимости — емкостной вклад, т.е.  $\sigma''(\omega) \sim \omega C$ , где  $C$  — емкость образца. Действительную часть комплексной проводимости часто (см., например, [3]) представляют в виде  $\sigma(\omega) = \sigma_o + \sigma'(\omega)$ , где  $\sigma_o$  — статическая проводимость, которая согласно [13] определяет вклад в проводимость свободных электронов

$$\sigma_o = \varepsilon_o \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau}. \quad (3)$$

Здесь  $\omega_p$  — плазменная частота,  $\omega_\tau$  — частота столкновений, определяемая по частоте, на которую приходится максимальная точка полуокружности, построенной в координатах  $\sigma''(\sigma')$ .

Связь между комплексной проводимостью и комплексной диэлектрической проницаемостью [1,2,13] имеет вид

$$\sigma^*(\omega) = i\varepsilon^*(\omega)\varepsilon_o\omega = (\varepsilon''(\omega) + i\varepsilon'(\omega))\varepsilon_o\omega, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_o = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m — диэлектрическая постоянная.

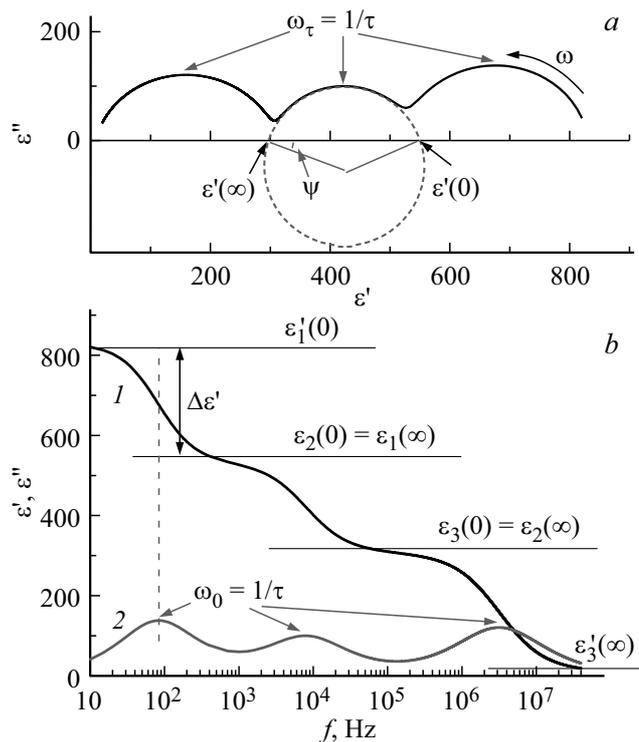
Таким образом, действительная часть комплексной проводимости пропорциональна мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, а мнимая — действительной

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon_o\omega\varepsilon''(\omega), \quad (4a)$$

$$\sigma''(\omega) = \varepsilon_o\omega\varepsilon'(\omega). \quad (4б)$$

Одним из ключевых параметров при описании поведения диэлектрика во внешнем электрическом поле является время релаксации  $\tau$ , которое впервые было введено Дебаем [14] для описания времени, в течение которого поляризация диэлектрика после выключения внешнего поля уменьшается в  $e$  раз. Оно в общем случае характеризует процесс самопроизвольного перехода неравновесной макроскопической системы, в состоянии термодинамического равновесия. Если для упорядоченных систем диэлектрический отклик описывается эмпирическим законом Дебая, то для разупорядоченных систем, к которым относятся и твердые растворы, необходимо учитывать спектр времен релаксации. Для описания последнего применяется эмпирический закон Коула-Коула [15]. В этом случае в диэлектрической среде предполагается существование не одного фиксируемого времени релаксации, а спектра времен релаксации, симметричного относительно наиболее вероятного времени релаксации  $\tau$ . Обратное время релаксации  $1/\tau = \omega_\tau$  характеризует скорость установления поляризации за время действия электрического поля.

В настоящей статье мы рассматриваем диэлектрический отклик в диапазоне частот (0.5–20 МГц), т.е. исключаем область низкочастотной (линейной) дисперсии, для описания которой используются другие эмпирические приемы [1,7]. Тогда можно записать для



**Рис. 1.** Модельный расчет диэлектрического отклика по формуле (5) с учетом трех различных релаксационных процессов: *a*) — диаграммы дисперсии, *b*) — частотные зависимости действительной (кривая 1) и мнимой (кривая 2) частей комплексной диэлектрической проницаемости.

комплексной диэлектрической проницаемости в переменном электрическом поле

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon(\infty) = \sum_{n=1}^N \frac{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_n(\infty)}{1 + (i\omega\tau_n)^{1-\lambda_n}}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon(\infty)$  — диэлектрическая проницаемость соответствующая бесконечной частоте. Мы предполагаем, что существует  $N$  релаксационных процессов с различными временами релаксации  $\tau_n$ , где  $n = 1, 2, \dots, N$ . Соответственно,  $\lambda_n = 2\psi/\pi$  — ширина спектра времен релаксации каждого из процессов,  $\psi$  — угол раствора дуги диаграммы (рис. 1, *a*),  $\varepsilon_n(0)$  и  $\varepsilon_n(\infty)$  — определяют максимальную и минимальную диэлектрическую проницаемость для каждого процесса, причем:  $\varepsilon_{n+1}(0) = \varepsilon_n(\infty)$ , а  $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_N(\infty)$  (рис. 1, *b*). В случае, когда поведение диэлектрического отклика описывается эмпирическим законом Дебая, отвечающим за вклад в диэлектрический отклик упорядоченной подсистемы,  $\lambda = 0$ . Когда вклад в диэлектрический отклик характеризуется неупорядоченной подсистемой (соответствует эмпирическому закону Коула-Коула), то  $\lambda \neq 0$ .

Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\omega)$ , которую принято представлять в виде диаграмм дисперсии  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , характеризуется различны-

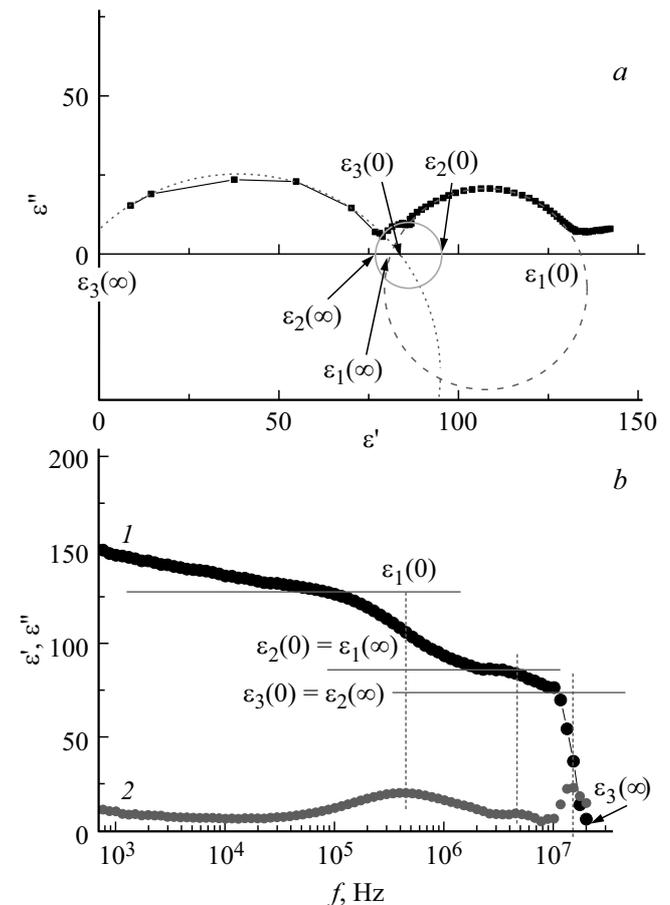
ми параметрами, определяемыми из экспериментальных данных, что нами подробно описано в работе [7].

В то же время как следует из расчетов (рис. 1), даже идеализированный диэлектрический отклик имеет плавные переходы между участками, которые соответствуют различным релаксационным процессам. В эксперименте же (рис. 2, *a*) наблюдается частичное „перекрывание“ участков, соответствующих различным релаксационным процессам. В связи с этим, определение параметров  $\varepsilon(0)$  и  $\varepsilon(\infty)$  из экспериментальных диаграмм дисперсии является приближенным.

Обратимся к теории. Согласно [6], дисперсионной частотой  $\omega_0$  называется та частота, при которой наблюдается максимум  $\varepsilon''(\omega)$  (рис. 1), величина которого [6, рис. 8.6] равна

$$\varepsilon''_{\max}(\omega) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2}. \quad (6)$$

Как можно видеть данное соотношение хорошо выполняется не только в расчетной модели (рис. 1, *b*), но и в эксперименте (рис. 2, *b*). Следовательно, его можно применить для определения из экспериментальных данных



**Рис. 2.** Диэлектрический отклик керамики ниобата натрия, наблюдаемый при 30°C: *a*) — диаграммы дисперсии, *b*) — частотные зависимости действительной (кривая 1) и мнимой (кривая 2) частей комплексной диэлектрической проницаемости.

параметра  $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ , используемого при математическом моделировании диэлектрического отклика.

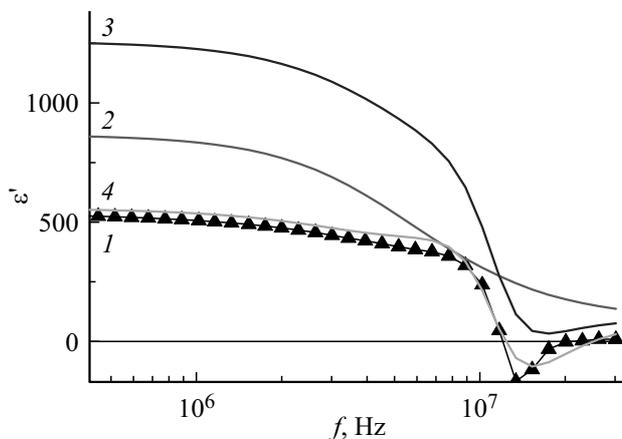
### 3. Моделирование

Уравнение (5) хорошо описывает релаксационные процессы и позволяет определить непосредственно из эксперимента обратное время релаксации по частоте, соответствующей максимуму диэлектрических потерь на частотной зависимости  $\epsilon''(\omega)$ .

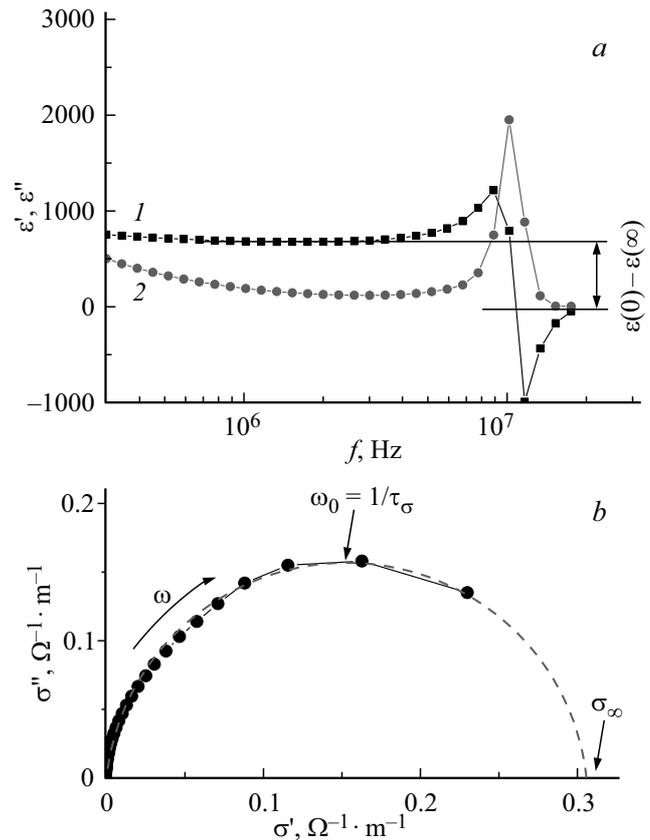
Как нами отмечалось ранее [7], расчет диэлектрического отклика с использованием уравнения (5) не позволяет получить минимума диэлектрической проницаемости (рис. 3, кривая 2), наблюдаемого в экспериментах (рис. 3, кривая 1) при исследовании диэлектрической дисперсии пьезокерамических твердых растворов. Это означает, что диэлектрический отклик поликристаллических твердых растворов нельзя описать, используя только теорию релаксационных процессов.

Суть математического моделирования в данном случае состоит в том, чтобы определить какие процессы оказывают существенное влияние на поведение диэлектрического отклика системы.

В первую очередь рассмотрим присутствие резонансных процессов (рис. 4), возникающих в среде при наличии затухающего осциллятора. Здесь необходимо определиться с терминологией. Так Ю.М. Поплавко [6] вводит относительную величину (параметр)  $\Gamma$ , которая характеризует затухание. В случае больших затуханий ( $\Gamma \rightarrow \infty$ ) поведение системы определяется только релаксационной дисперсией. А.К. Jonscher использует как коэффициент затухания [1], так и параметр, характеризующий инерционные эффекты [2]. Причем увеличение первого соответствует уменьшению второго (т.е. сильное увеличение затухания означает полное отсутствие инерционных эффектов — случай дисперсии, описываемой уравнением Дебая). Мы, в настоящей статье, для



**Рис. 3.** Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости. Экспериментальные (кривая 1) и расчетные (кривые 2–4) зависимости: для „чистого“ диэлектрического отклика (кривая 2), с учетом затухания (кривая 3), с учетом релаксационной проводимости (кривая 4).



**Рис. 4.** Частотная зависимость действительной (кривая 1) и мнимой (кривая 2) частей комплексной диэлектрической проницаемости (a) и диаграмма  $\sigma''(\sigma')$  (b) керамики ниобата натрия в высокотемпературной фазе (диапазон частот 0.5–15 МГц).

описания резонансных процессов будем использовать терминологию и обозначения, предложенные Ю.М. Поплавко. Согласно [6], вклад в диэлектрический отклик резонансной поляризации определяется параметром затухания ( $\Gamma$ ), т.е. в уравнении (5) добавляем еще одно слагаемое

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon(\infty) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\frac{\omega}{\omega_0})^2 + i\Gamma \frac{\omega}{\omega_0}}, \quad (7)$$

где  $\omega_0$  — частота резонансной поляризации. Эта частота соответствует максимуму на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости (рис. 4, b). Для случая резонансной дисперсии (рис. 4, a) соотношение (6) не выполняется. Но, в отличие от релаксационной дисперсии (рис. 2), вклад  $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$  в случае дисперсии резонансного типа определяется по экспериментальным данным значительно точнее (рис. 4, a) благодаря форме дисперсионной кривой, для которой нулевая линия проवेशивается однозначно.

В случае небольшого затухания, согласно [6, стр. 242], имеет место соотношение

$$\epsilon''_{\max}(\omega) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\Gamma}. \quad (8)$$

На практике данное соотношение выполняется, когда максимум на зависимости  $\varepsilon''(\omega)$  наблюдается при частоте резонансной поляризации ( $\omega_o$ ). Таким образом, при расчете резонансного диэлектрического отклика, соотношение (8) можно использовать для определения параметра затухания  $\Gamma$  по экспериментальным данным. Оно удобнее для расчетов, чем выражение, используемое нами в работе [7], для которого необходимо определять обе резонансные частоты.

Необходимо отметить, что при наличии резонансных процессов, для расчета диэлектрического отклика кроме слагаемого, задаваемого формулой (7), в сумме (5) необходимо добавлять еще одно слагаемое, учитывающее наиболее вероятное время релаксации резонансного процесса, которое, согласно [2,6] определяется из круговых диаграмм, методология нахождения которых подробно показана нами в работе [7].

Учет эффекта затухания (рис. 3, кривая 3), позволяет получить минимум на зависимости  $\varepsilon'(\omega)$ . Но, при этом, имеют место сильно завышенные значения диэлектрической проницаемости. Следовательно, существует еще один вклад в диэлектрический отклик, „компенсирующий“ данное увеличение.

Поскольку Jonscher [3] отмечает, что присутствие токов проводимости  $\sigma^*(\omega)$  может приводить к появлению в эксперименте отрицательной емкости, то для учета вклада комплексной проводимости в диэлектрический отклик при расчете диэлектрической дисперсии были добавлены слагаемые, характеризующие этот вклад. Согласно [1], релаксационная комплексная проводимость может быть записана следующим образом:

$$\sigma^* = i\omega\tau_\sigma\sigma_\infty \frac{1 - i\omega\tau_\sigma}{1 + (\omega\tau_\sigma)^2}. \quad (9)$$

Здесь  $\sigma_\infty$  — проводимость на бесконечной частоте,  $\tau_\sigma = 1/\omega_o$  — время релаксации тока проводимости (рис. 4, b).

Если диаграммы дисперсии  $\varepsilon''(\varepsilon')$  в подавляющем большинстве диэлектрических материалов имеют вид дуги окружности, то диаграмма  $\sigma''(\sigma')$  представляет собой полуокружность, что означает существование одного времени релаксации и упрощает графическое нахождение параметра  $\tau_\sigma$ .

Связь релаксационной проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости, с учетом (4) и (9) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \frac{\sigma^*(\omega)}{i\varepsilon_o(\omega)} = \frac{1}{i\varepsilon_o(\omega)} i\omega\tau_\sigma\sigma_\infty \frac{1 - i\omega\tau_\sigma}{1 + (\omega\tau_\sigma)^2} \\ &= \frac{1}{\varepsilon_o} \tau_\sigma\sigma_\infty \frac{1 - i\omega\tau_\sigma}{1 + (\omega\tau_\sigma)^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

В результате, в общем случае уравнение для диэлектрического отклика с учетом эффектов затухания и вклада релаксационной комплексной проводимости

имеет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon(\infty) + \sum_{n=1}^N \frac{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_n(\infty)}{1 + (i\omega\tau_n)^{1-\lambda_n}} \\ &+ \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\frac{\omega}{\omega_o})^2 + i\Gamma\frac{\omega}{\omega_o}} - \frac{1}{\varepsilon_o} \tau_\sigma\sigma_\infty \frac{1 - i\omega\tau_\sigma}{1 + (\omega\tau_\sigma)^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

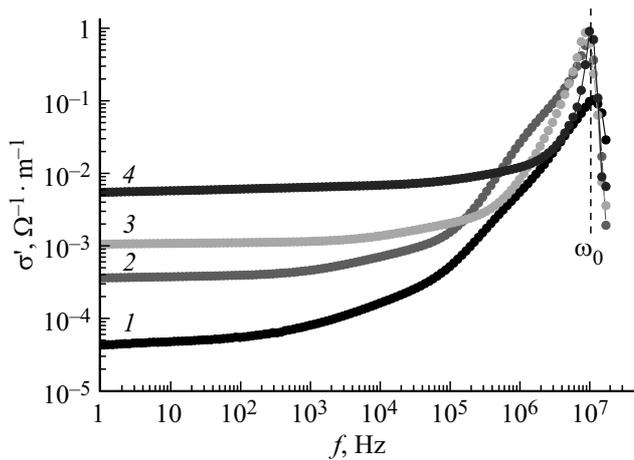
При нахождении мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, следует учитывать, что отрицательные диэлектрические потери противоречат фундаментальным законам физики, поэтому  $\varepsilon''(\omega) = |\text{Im}(\varepsilon^*(\omega))|$ . Причем модуль берется для каждого вклада (слагаемого уравнения (11)) в комплексную диэлектрическую проницаемость отдельно.

В результате, с учетом вклада проводимости в диэлектрический отклик имеем практически полное соответствие модельного расчета эксперименту (рис. 1, кривая 4). Таким образом, наличие в диэлектрической среде затухающих осцилляторов, приводит к совместному действию инерционных процессов и релаксационной проводимости, которая, по всей видимости, является следствием инерционности затухающего осциллятора, а в эксперименте проявляется как резонансный диэлектрический отклик с отрицательным значением емкости. Следует иметь в виду, что если на оптических частотах „резонируют“ колеблющиеся атомы или ионы кристаллической решетки [1–3,6], то на более низких частотах вклад в диэлектрический отклик вносят колебания зарядов, локализованных на различных дефектах структуры [4,5] (включая границы зерен керамики). В этом случае „инерционность“ явления обусловлена запаздыванием колебаний таких зарядов относительно действия переменного электрического поля.

#### 4. Анализ дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамики ниобата натрия

Как нами было показано ранее [10], построение диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости показало наличие у образцов керамики NN как релаксационной, так и резонансной дисперсии. В связи с этим представляло интерес провести апробацию описанного выше модельного подхода к диэлектрическим откликам данного материала. Для анализа были выбраны температуры, соответствующие различным структурным фазам материала ниобата натрия, поскольку, согласно [10], вид дисперсионных зависимостей в разных структурных фазах имеет принципиальные различия.

В эксперименте диэлектрические спектры снимались с использованием фазочувствительного измерителя иммитанса Вектор-175 в режиме непрерывного нагрева образца со скоростью не более 1 градуса в минуту. Данная скорость позволяла записывать спектры в диапазоне 1 Hz–30 MHz за время, не превышающее нагрев



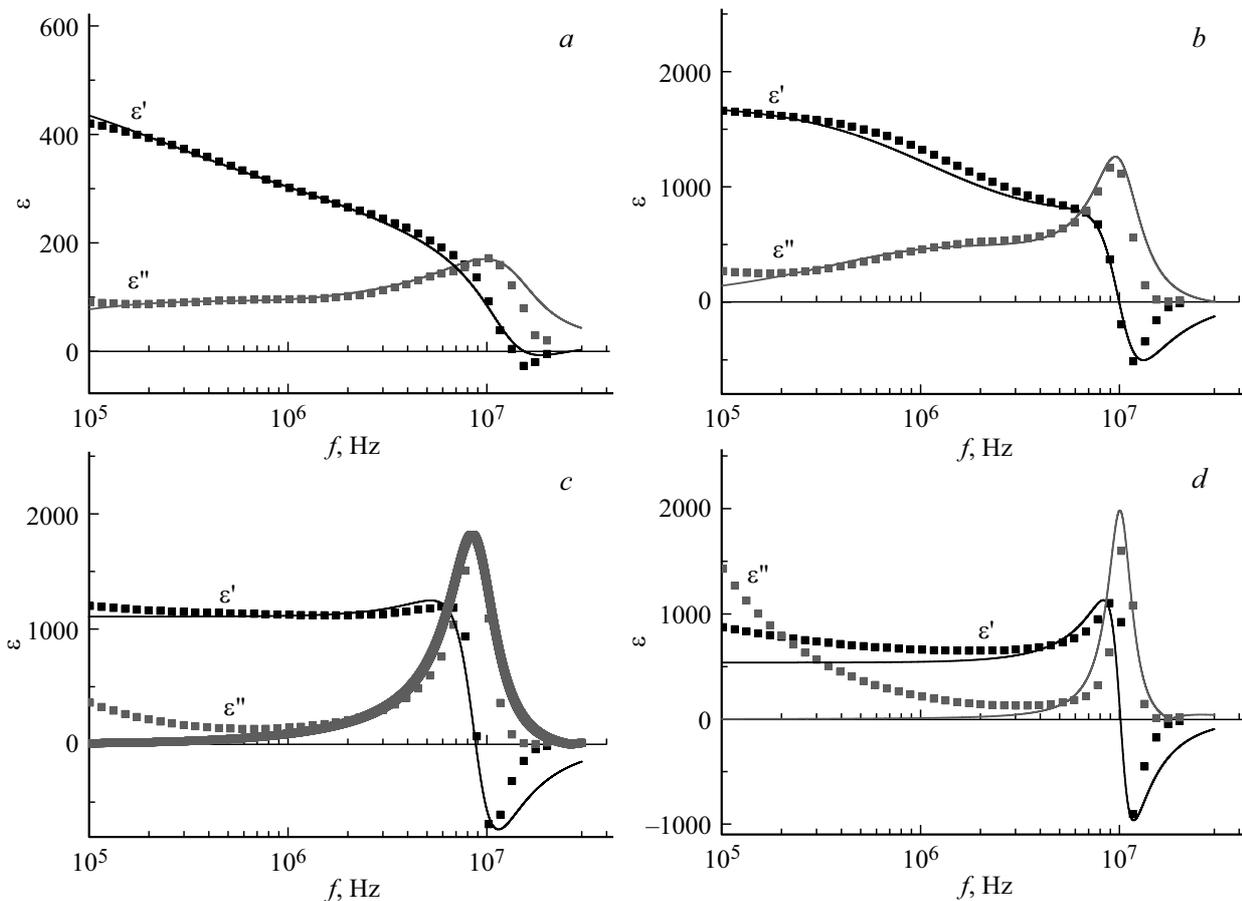
**Рис. 5.** Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости керамики ниобата натрия при температурах: кривая 1 — 250°C, 2 — 370°C, 3 — 470°C, 4 — 620°C.

образца на один градус. Поскольку измерения проводились в температурном интервале до 600°C, точность в 1 градус является достаточно высокой. Текстовые файлы частотных зависимостей, записанные на Вектор-175

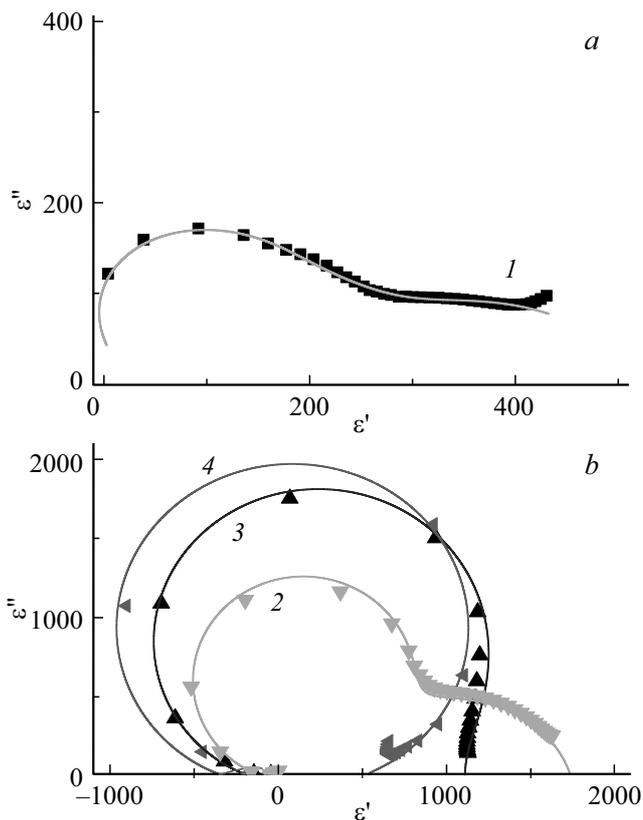
и содержащие полную информацию по комплексному сопротивлению, проводимости и емкости, позволяют провести анализ температурных и дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик, в частности комплексной диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости.

Как мы отмечали выше, для учета вклада в диэлектрический отклик резонансной поляризации необходимо было определить частоту максимума на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости. Необходимо отметить, что максимум, по которому согласно [6] определяется частота резонансной поляризации, приходится на одну частоту 10,19 МГц для всех температур, несмотря на то, что в низкочастотном диапазоне величина действительной части комплексной проводимости достаточно сильно увеличивается с ростом температуры (рис. 5).

На рис. 6 приведены экспериментальные (показано точками) и рассчитанные по формуле (11) (показаны сплошными линиями) частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. Соответствующие диаграммы  $\epsilon''(\epsilon')$  представлены на рис. 7. Как можно видеть, в области частот 200 кГц–20 МГц при температурах 250 и 370°C, соответствующих согласно [11] структурным Q



**Рис. 6.** Частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости керамики ниобата натрия при температурах 250°C (a), 370°C (b), 470°C (c) и 620°C (d).



**Рис. 7.** Диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$  керамики ниобата натрия при температурах 250°C (кривая 1), 370°C (кривая 2), 470°C (кривая 3) и 620°C (кривая 4).

и  $R$  фазам, расхождение математической модели и эксперимента наблюдается только при частотах выше 5 МГц. При более высоких температурах (соответствующих  $S$  и  $T$  фазам), расхождение имеет место и при сравнительно низких частотах (до 1 и 4 МГц соответственно).

Расхождение результатов математического моделирования и эксперимента в частотном диапазоне после прохождения минимума действительной части комплексной диэлектрической проницаемости свидетельствует о присутствии неучтенных процессов проводимости. Выяснение природы данных процессов требует дополнительных исследований. Попытка учесть вклад в проводимость свободных электронов согласно формуле (3), привела к сильному (на несколько порядков) расхождению расчетной модели и эксперимента, что позволяет предположить отсутствие связи этих процессов с электронной проводимостью.

## 5. Заключение

Проведенный сравнительный анализ диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в области частот 200 кГц–20 МГц показал практически полное соответствие предлагаемой математической модели эксперименту. Учет в математической модели

присутствия в керамическом материале затухающего осциллятора, являющегося источником резонансных процессов, позволяет объяснить появление в эксперименте минимума на частотной зависимости действительной проницаемости, уходящего при высоких температурах в отрицательные значения. На практике роль „осциллирующих зарядов“, по всей видимости, играют заряды, локализованные на дефектах, обусловленных присутствием в керамических образцах зеренной структуры.

Хочется отметить, что в настоящей работе мы принципиально не учитывали область линейной дисперсии, которую обычно связывают с объемно-зарядовой (миграционной) поляризацией в низкочастотной области. Как показали результаты математического моделирования, „низкочастотной“ область миграционной поляризации можно назвать только условно. Так, неучет вклада процессов, связанных с миграционной поляризацией, приводит к расхождению расчетного и экспериментального диэлектрического отклика керамики ниобата натрия при температурах сегнетоэлектрической  $Q$  фазы и  $R$  фазы уже ниже 0.2 МГц, а при переходе в высокотемпературные структурные  $S$  и  $T$  фазы уже ниже 1 и 5 МГц соответственно.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectrics Press Limited, London (1983). 400 p.
- [2] A.K. Jonscher. Universal relaxation law: a sequel to Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectrics Press Limited, London (1996). 415 p.
- [3] A.K. Jonscher. J. Chem. SOC, Faraday Trans. 2 **82**, 1, 75 (1986).
- [4] A.A. Felix, M.O. Orlandi, J.A. Varela. Solid State Commun. **151**, 19, 1377 (2011).
- [5] H.L. Kwok. Phys. Status Solidi C **5**, 2, 638 (2008).
- [6] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Виц. шк., Киев. (1980). 400 с.
- [7] Н.Е. Малышева, Е.В. Дьякова, О.В. Малышкина. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **15**. 481 (2023).
- [8] N.D. Gavrilova, V.K. Novik, A.V. Vorobyev, I.A. Malyschkina. J. Non-Cryst. Solids **452**, 1 (2016).
- [9] O.V. Malyschkina, M. Ali, E.V. Barabanova, A.I. Ivanova. Ferroelectrics **567**, 1, 197 (2020).
- [10] О.В. Малышкина, М. Али, Н.Е. Малышева, К.В. Пацуев. ФТТ **64**, 12, 1960 (2022).
- [11] R.H. Mitchell, B.J. Kennedy, K.S. Knight. Phys. Chem. Miner. **45**, 1, 77 (2018).
- [12] Н.Н. Крайник. Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 4, 643 (1964).
- [13] П. Гроссе. Свободные электроны в твердых телах. Мир, М. (1982). 270 с.
- [14] P. Debye. Polar molecules. The Chemical Catalog Company, N.Y. (1929). 172 p.
- [15] K.S. Cole, R.H. Cole. J. Chem. Phys. **9**, 4, 341 (1941).

Редактор Ю.Э. Кутаев