

УКД 537.226

РАСШИФРОВКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ: КОУЛА–КОУЛА, ЭЛЕМЕНТ ПОСТОЯННОЙ ФАЗЫ, ЛОГНОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ[#]

© 2020 г. А. С. Богатин^{1, *}, А. Л. Буланова¹, Е. В. Андреев¹, С. А. Ковригина¹, И. О. Носачев¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: asbbogatin@srfedu.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Обсуждаются способы описания диэлектрических спектров с использованием распределения Коула–Коула, ячейки постоянной фазы, логнормального распределения. Во всех этих случаях центральные части частотных зависимостей действительных частей комплексной диэлектрической проницаемости хорошо описывают эксперимент. Значительные расхождения с экспериментом имеют место для высокочастотных частей частотных зависимостей действительных частей комплексной электропроводности при использовании распределения Коула–Коула. Логнормальное распределение позволяет связать ширину распределения с физическим смыслом развивающихся процессов релаксационных поляризации.

DOI: 10.31857/S036767652011006X

При исследовании симметричных диэлектрических спектров чаще всего приходится сталкиваться со спектрами, которые могут описываться распределением Коула–Коула [1]. Формула для комплексной диэлектрической проницаемости в этом распределении релаксаторов была подобрана эмпирически:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

здесь i – мнимая единица, $\Delta\epsilon = \epsilon_{st} - \epsilon_{\infty}$ вклад релаксационного процесса в диэлектрическую проницаемость вещества, ϵ_{st} – статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω – круговая частота электрического поля, α – параметр распределения, τ – время релаксации процесса. Подбирая $\Delta\epsilon$, τ , α можно для широкого круга экспериментально наблюдаемых спектров получить хорошее соответствие между экспериментом и теоретическим описанием для частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . Как правило, для частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости такое соответствие наблюдается только в центральной частотной части спектра. В высокочастотной

частотной части частотной зависимости действительной части комплексной электропроводности σ' при использовании распределения Коула–Коула наблюдается увеличение σ' при увеличении частоты ω (рис. 1). В экспериментальных спектрах такое увеличение не наблюдается, если в веществе отсутствует второй релаксационный про-

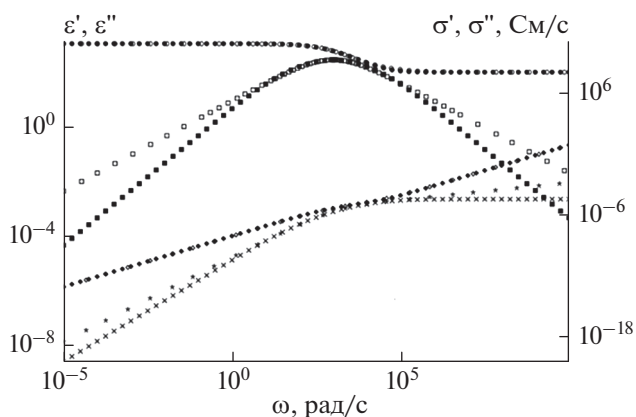


Рис. 1. Расчетные частотные зависимости ϵ' , ϵ'' , σ' , σ'' при использовании распределения Коула–Коула и логнормального распределения релаксаторов. Распределение Коула–Коула ($\alpha = 0.34$) ● – ϵ' ; □ – ϵ'' ; × – σ' ; ◆ – σ'' . Логнормальное распределение ($b = 0.4$) ○ – ϵ' ; □ – ϵ'' ; ☆ – σ' ; ◇ – σ'' .

[#] Данная статья относится к тематическому выпуску “Упомянутое в минералах и сплавах” (см. № 9, том 84, 2020).



Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема образца диэлектрика, описываемого с помощью ячейки постоянной фазы.

цесс. С физической точки зрения увеличение σ' так же не должно иметь место, поскольку физический смысл σ' – удельная электропроводность диэлектрических потерь [2]. За пределами частотной области релаксационного процесса удельная электропроводность диэлектрических потерь не должна зависеть от частоты.

Частотный рост σ' при импедансном описании диэлектрических спектров, не описывается описывать с использованием распределения Коула–Коула. Эквивалентная электрическая схема для этого случая имеет вид, изображенный на рис. 2. Это линейный резистор, включенный последовательно с ячейкой постоянной фазы [3]. Импеданс ячейки постоянной фазы (CPE) имеет вид:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{A'(i\omega)^n}, \tag{2}$$

где A – коэффициент пропорциональности; n – экспоненциальный показатель. Импеданс всей эквивалентной схемы описывается соотношением:

$$Z_{Total(CPE)}^* = R + \frac{1}{A(i\omega)^n}. \tag{3}$$

Действительная и мнимая части комплексной электропроводности эквивалентной схемы описываются соотношениями:

$$\sigma'_{Total(CPE)} = \frac{A\omega^n \left(RA\omega^n + \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)}{\left(RA\omega^n \right)^2 + 2RA\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + 1}, \tag{4}$$

$$\sigma''_{Total(CPE)} = \frac{A\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\left(RA\omega^n \right)^2 + 2RA\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + 1}. \tag{5}$$

Частотные зависимости этих величин приведены на рис. 3. В частотных зависимостях σ' выше области релаксации наблюдается плато.

Плотность вероятности времен релаксации при распределении Коула–Коула описывается соотношением [4]:

$$F(s) ds = \frac{1}{2\pi ch(1-\alpha)s - \cos\alpha\pi} ds, \tag{6}$$

где $s = \tau/\tau_0$. Этому выражению не удается приписать никакого физического смысла. В то же время можно предположить, что более общим по отноше-

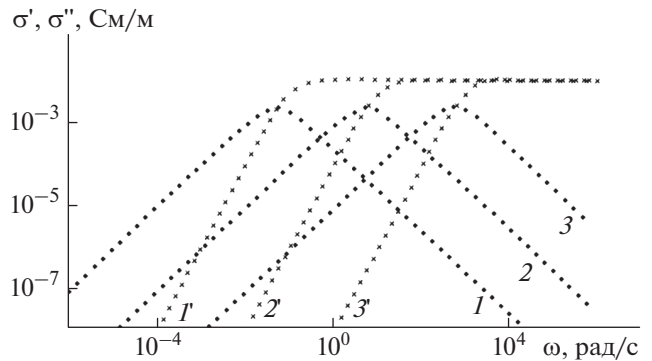


Рис. 3. Расчетные частотные зависимости действительной σ' и мнимой σ'' частей комплексной электропроводности при использовании ячейки постоянной фазы. \times – σ' ; \blacklozenge – σ'' . $N = 1$; $R = 100$ Ом; $A = 10^{-1}$ (1, 1'); 10^{-3} (2, 2'); 10^{-4} (3, 3').

нию к распределению Дебая должно быть, так называемое, логнормальное распределение релаксаторов. Вероятность распределения времен релаксации в этом случае следует записать в виде [4]:

$$F(s) ds = \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 s^2} ds, \tag{7}$$

где b – ширина распределения.

Перейти от функции вероятности распределения к частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости можно следующим образом:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_{st} - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{G(\tau) d\tau}{1 + j\omega\tau}. \tag{8}$$

Если подстановка (6) в (8) дает интеграл, приводящий к (1), то при подстановке (7) взять интеграл в конечном виде не удастся. Нахождение $\epsilon^*(\omega)$ в этом случае возможно только путем численного интегрирования. Наиболее простой путь для логнормального распределения аппроксимация $G(S)$ рядом Тейлора. В результате численного интегрирования удается рассчитывать частотные зависимости ϵ' , ϵ'' , σ' , σ'' и сопоставлять их с экспериментальными зависимостями. Расчетные зависимости этих величин приведены на рис. 1. В центральных частотных частях зависимостей $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ наблюдается хорошее соответствие между результатами расчетов при использовании распределения Коула–Коула и логнормального распределения. В высокочастотной области зависимостей $\sigma'(\omega)$ для логнормального распределения наблюдается плато, как в экспериментальных спектрах, так и в расчетных спектрах, полученных методом импедансной спектроскопии с использованием ячейки постоянной фазы. Таким образом, логнормальное распределение адекватнее описывает экспериментальные диэлектрические спектры, чем распреде-

ление Коула–Коула. Кроме того использование логнормального распределения позволяет при определении ширины распределения b более четким образом выявлять физический смысл рассматриваемого релаксационного процесса. Установление взаимосвязи между параметрами всех трех рассмотренных теоретических описаний экспериментальных диэлектрических спектров позволяет описать переход к сильным релаксационным процессам [5, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cole R.H., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 341.
2. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков. М.–Л.: ГИТТЛ, 1949.
3. *Macdonald I.R.* Impedance spectroscopy. N.Y.: Wiley, 2005.
4. *Челидзе Т.Л., Дервянко А.И., Куркленко О.Д.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977. 232 с.
5. *Богатин А.С., Андреев Е.В., Ковригина С.А., Богатина В.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 4. С. 483; *Bogatina A.S., Andreev E.V., Kovrigina S.A., Bogatina V.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. № 4. P. 317.
6. *Богатин А.С., Турик А.В., Ковригина С.А., Андреев Е.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 9. С. 1266; *Bogatina A.S., Andreev E.V., Kovrigina S.A., Bogatina V.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. № 9. P. 1212.