

Диэлектрические потери в высокоглиноземистой керамике

КОСТЮКОВ Н.С., СОКОЛОВА С.М.

С использованием теории вынужденных колебаний рассчитан частотный спектр диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь высокоглиноземистой керамики в области частот до 10^{14} с⁻¹. Показана возможность определения размеров зоны релаксации путем измерения диэлектрических характеристик.

Ключевые слова: высокоглиноземистая керамика, поляризуемость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, резонансная частота

Глиноземистая керамика характеризуется высокими электротехническими, механическими и теплотехническими свойствами. Теоретическое и экспериментальное изучение ее свойств в области релаксационных диэлектрических параметров (ϵ , $\text{tg} \delta$, g) связано со структурой материала на наноуровне (10^{-9} м) через резонансную частоту в дифференциальном уравнении второго порядка вынужденных колебаний, описывающем поведение диэлектрика в переменных электрических полях. Область в диэлектрике с пониженной энергией активации (область релаксации $R \sim 10^{-9}$ м) является весьма чувствительным параметром, определяющим величину резонансной частоты, а следовательно, ϵ и $\text{tg} \delta$. Так как величина области релаксации является технологическим параметром, то, измеряя ϵ и $\text{tg} \delta$, возможно осуществлять отработку и оптимизацию технологического процесса на наноуровне.

Математическая модель диэлектрика в области релаксационных частот. Свойства неорганических диэлектриков описываются уравнением вынужденных колебаний с затуханием вида [1–3]:

$$m_i \frac{d^2 P}{dt^2} + b \frac{dP}{dt} + kP = q^2 dE_0 e^{i\omega t}, \quad (1)$$

где m_i – масса частицы с зарядом q , участвующая в релаксационных колебаниях, вызываемых вынуждающей силой, представленной в правой части уравнения (1). Вынуждающая сила в простейшем случае имеет периодический характер с частотой ω и амплитудой E_0 . Поляризуемость P (электрический момент единицы объема) определяется как $P = Dnqd$, где Dn – количество избыточно перебрасываемых слабосвязанных ионов; d – расстояние между их устойчивыми состояниями [4].

The frequency spectrum of the permittivity and dielectric losses in high-alumina ceramics in the frequency band up to 10^{14} s⁻¹, which is determined by relaxation processes at the nanolevel, is calculated using the theory of forced oscillations. The possibility of determining the dimensions of the relaxation zone by measuring dielectric characteristics is shown.

Key words: high-alumina ceramics, polarizability, permittivity, dielectric losses, resonance frequency

Второе слагаемое в левой части (1) характеризует рассеяние энергии из-за различных видов внутреннего трения; $b/m = 2b$ – коэффициент затухания, связанный с временем релаксации соотношением [5]:

$$t \sim \frac{2b}{\omega^2 + 4b^2} = \frac{dm}{kT} e^{\frac{U}{kT}} = \frac{mD}{kT}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; D – коэффициент диффузии; U – энергия активации слабосвязанного иона.

Упругая постоянная в третьем слагаемом левой части уравнения (1) может быть определена в частности как возвращающая сила кулоновского взаимодействия:

$$f = \frac{Dnq^2}{\rho \epsilon_0 d^3 \epsilon_{\text{ф}}} = kDn. \quad (3)$$

Тогда

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m} = \frac{q^2}{\rho \epsilon_0 m_i d^3 \epsilon_{\text{ф}}} \quad (4)$$

и уравнение (1) примет вид:

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + 2b \frac{dP}{dt} + \omega_0^2 P = \frac{q^2 dE_0}{m} e^{i\omega t}, \quad (5)$$

решение которого для поляризуемости будет следующим [2]:

$$a^* = a \phi + i a \phi = \frac{q^2}{m_i}$$

$$\hat{\epsilon} = \frac{\epsilon_0 \hat{e} \omega_0^2 - \omega^2}{\epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4b^2 \omega^2} + i \frac{2b\omega}{\epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4b^2 \omega^2} \hat{u} \quad (6)$$

или с учетом (2):

$$a\epsilon = \frac{q^2}{m_i} \frac{w_0^2 - w^2}{(w_0^2 - w^2)^2 + \frac{w^2}{4t^2} (1 \pm \sqrt{1 - 4t^2 w^2})^2}; \quad (7)$$

$$a\epsilon = \frac{q^2}{m_i} \frac{\frac{w}{2t} (1 \pm \sqrt{1 + 4t^2 w^2})}{(w_0^2 - w^2)^2 + \frac{w^2}{4t^2} (1 \pm \sqrt{1 - 4t^2 w^2})^2}. \quad (8)$$

Значение времени релаксации t может быть экспериментально определено как прямым измерением спада поляризационного тока во времени, так и измерением удельной объемной электропроводности (УОЭП).

В [5–8] на базе уравнений типа (1), (5) без третьего слагаемого в левой части для УОЭП было получено выражение

$$g = \frac{nZ^2 e^2 t}{m}, \quad (9)$$

позволяющее определить время релаксации в общем виде (2) по результатам измерения электропроводности, где Z – валентность ионов проводимости; m – их масса; e – элементарный заряд.

Оказалось возможным описать дифференциальным уравнением одного типа все основные характеристики диэлектрика, что облегчает анализ наблюдаемых в них процессов.

Вычисления коэффициента затухания b для микролита с учетом того, что релаксирующим ионом является Na^+ , содержание которого $7,56 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, определяют значение $t \gg 3 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ (при учете, что число слабосвязанных ионов при энергии активации 1 эВ и температуре 300 К примерно равно 10^9 м^{-3}). Значение УОЭП микролита при 100 °С составляет $5 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, а значение w_0 , как следует из таблицы, при $R = 10^{-9} \text{ м}$ равно $1,71 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Тогда $b = \frac{1}{2t} \sim 1,2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} < 1,7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, т.е. колебания имеют резонансный характер при области релаксации $R = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ и переходят в релаксационный только при $R > 10^{-6} \text{ м}$.

Таким образом, все основные диэлектрические характеристики: удельная объемная электропроводность g , относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , коэффициент диэлектрических потерь ϵ'' , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$, описываются в переменных полях одной математической моделью – дифференциальным уравнением второго порядка вынужденных колебаний, кинетические коэффициенты которого (w_0 , b и M) для релаксационных колебаний поддаются экспериментальному и теоретическому определению.

Вычисление частотной зависимости $\text{tg} \delta$ и ϵ для микролита. По известным значениям поляризуемости вычисление диэлектрической проницаемости проводится по формулам:

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon_{\neq} + \frac{2}{3} \frac{\dot{a} n_i a_i^*}{\epsilon_0} = \\ &= \epsilon_{\neq} + \frac{2}{3} \frac{\dot{a} n_i a \epsilon}{\epsilon_0} + i \frac{2}{3} \frac{\dot{a} n_i a \epsilon}{\epsilon_0}, \end{aligned} \quad (10)$$

где ϵ' – относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ'' – коэффициент диэлектрических потерь.

Обычно в физике диэлектрических материалов диэлектрические потери характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь. Для случая одного типа слабосвязанного релаксирующего иона

$$\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\frac{2 n a \epsilon}{3 \epsilon_0}}{\epsilon_{\neq} + \frac{2 n a \epsilon}{3 \epsilon_0}} \quad (11)$$

Как следует из (6), независимо от типа поляризационных процессов в диэлектрике решающую роль в зависимости действительной и мнимой частей поляризуемости играет частотный диэлектрический модуль

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{(w_0^2 - w^2)^2 + 4b^2 w^2} = \\ &= \frac{1}{(w_0^2 - w^2)^2 + \frac{w^2}{t^2} (1 \pm \sqrt{1 - 4w^2 t^2})^2}, \end{aligned} \quad (12)$$

который входит как множитель в выражения для действительной и мнимой частей поляризуемости.

Для релаксационной поляризации при $b \gg w_0$, как следует из (2), $2b = 1/t$; для упругой при $b \ll w$ значение $2b = tw^2$ и, соответственно,

$$M_p = \frac{1}{(w_0^2 - w^2)^2 + \frac{w^2}{t^2}} \quad (13)$$

$$M_y = \frac{1}{(w_0^2 - w^2)^2 + t^2 w^6}.$$

Для релаксационной поляризации резонансные частоты (см. далее) могут быть рассчитаны по формуле [7]:

$$w_0^2 = \frac{q^2}{\rho \epsilon_0 \epsilon_{\neq} R^3 m}, \quad (14)$$

где q – заряд релаксирующего иона; m – его масса; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ_{\neq} – значения диэлектрической проницаемости при высоких частотах (выше w_0); R – область пониженных значений

энергии активации релаксирующего иона (область релаксации).

Для высокоглиноземистой керамики типа микролит, где в качестве релаксирующего иона рассматривается натрий, для различных значений области релаксации, которые могут быть получены в результате колебаний в технологическом процессе, по формуле (14) получены следующие значения w_0 :

$R, м$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$w_0, с^{-1}$	$1,71 \cdot 10^{12}$	$5,39 \cdot 10^{10}$	$1,71 \cdot 10^9$	$5,39 \cdot 10^7$	$1,71 \cdot 10^5$	$5,39 \cdot 10^4$	$1,71 \cdot 10^3$

Данные выполненного ранее расчета диэлектрической проницаемости для микролита [9] при $R = 10^{-9}$ м дают удовлетворительное приближение к значениям, полученным экспериментально. По формуле

$$\epsilon = \epsilon_{\neq} + \frac{2 a_{\neq} n_{Na}}{3 \epsilon_0} \quad (15)$$

было получено $\epsilon = 10,24$ при $\epsilon_{\neq} = 8,24$, $n_{Na} = 7,56 \cdot 10^{25}$ яд/м³, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м². Таким образом, вклад релаксационной поляризации $\epsilon_p = \epsilon - \epsilon_{\neq} = 2$. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости в соответствии с (6) и (10):

$$\epsilon = \epsilon_{\neq} + \frac{2 n_{Na} a_{\neq}}{3 \epsilon_0} = \epsilon_{\neq} + \frac{2 n_{Na} q^2}{3 \epsilon_0 m} \frac{(w_0^2 - w^2)}{(w_0^2 - w^2)^2 + 4b^2 w^2} = 8,24 + \frac{2 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,8 \cdot 10^{-26}}$$

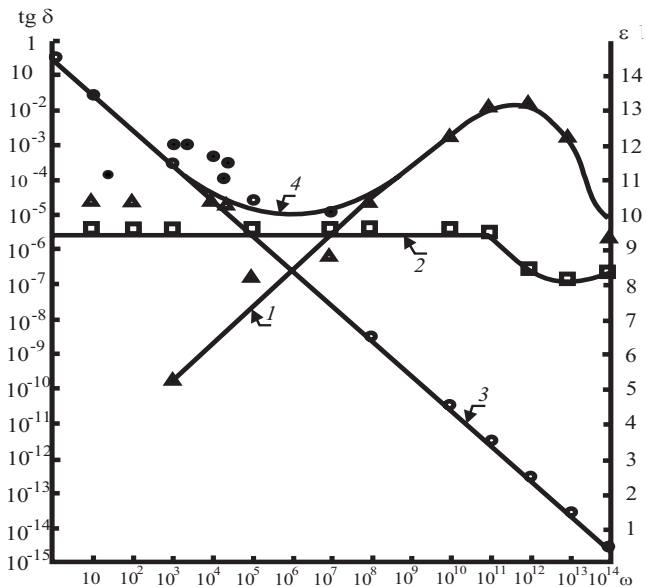


Рис. 1. Зависимость ϵ и $tg\delta$ микролита от частоты: 1 — зависимость от частоты поляризационной составляющей $tg\delta$ (по формуле (18)); 2 — зависимость от частоты ϵ_p по формуле (16); 3 — зависимость $tg\delta$ от потерь проводимости по формуле (20); 4 — суммарное значение $tg\delta$; точки на графике определены в таблице

$$\epsilon = \frac{(1,7^2 \cdot 10^{24} - w^2)}{(1,7 \cdot 10^{24} - w^2)^2 + 4 \cdot 1,2^2 \cdot 10^{16} w^2} \quad (16)$$

На рис. 1 приведен график 2, полученный расчетным путем по формуле (16). В таблице приведены значения, полученные расчетным и экспериментальным путем.

Коэффициент диэлектрических потерь

$$\epsilon_{\neq} = \frac{2 n_{Na} a_{\neq}}{3 \epsilon_0} = \frac{2 n_{Na} q^2}{3 \epsilon_0 m_{Na}} \frac{2 b_{Na} w}{(w_0^2 - w^2)^2 + 4b^2 w^2} = \frac{2 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,8 \cdot 10^{-26}} \cdot \frac{2 \cdot 1,2 \cdot 10^8 w}{(1,7^2 \cdot 10^{24} - w^2)^2 + 4 \cdot 1,2^2 \cdot 10^{16} w^2} \quad (17)$$

Результаты вычислений приведены на рис. 2. Так как коэффициент потерь обычно экспериментально не измеряется, то в таблице и на графике рис. 2 экспериментальные точки отсутствуют.

Для тангенса угла диэлектрических потерь в соответствии с (11)

$$tg\delta = \frac{\frac{2 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6 \cdot 10^{-38}}{3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,8 \cdot 10^{-26}}}{8,24 + \frac{2 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6 \cdot 10^{-38}}{3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,8 \cdot 10^{-26}}} \cdot \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{12} w}{(1,7^2 \cdot 10^{24} - w^2)^2 + 4 \cdot 1,2^2 \cdot 10^{16} w^2} \cdot \frac{1}{(1,7^2 \cdot 10^{24} - w^2)} \cdot \frac{1}{(1,7^2 \cdot 10^{24} - w^2)^2 + 4 \cdot 1,2^2 \cdot 10^{16} w^2} \quad (18)$$

На рис. 1 приведен график потерь I , определяемых поляризацией (18). Как следует из графика и результатов, приведенных в таблице, поляризационные потери в области низких частот значительно ниже определяемых экспериментально. В области низких частот основную роль начинают играть потери проводимости, обратно пропорциональные частоте. Коэффициент диэлектрических потерь проводимости учитывается соотношением

$$\epsilon_{\neq p} = g / \epsilon_0 w, \quad (19)$$

где УОЭП микролита $5 \cdot 10^{-11} - 10^{-10}$ Ом⁻¹м⁻¹.

Тогда потери проводимости при пренебрежимо малых поляризационных потерях

$$tg\delta = \epsilon_{\neq p} / \epsilon = g / (\epsilon_0 w \epsilon) \quad (20)$$

Результаты вычислений по формуле (20) приведены на графике 3 рис. 1 и в таблице.

Частота, с ⁻¹	Значения диэлектрических характеристик высокоглиноземистой керамики, определяемые наноструктурой					
	ϵ' по (16)	ϵ' экспериментально	ϵ'' по (17)	tgδ по (18)	tgδ по (20)	tgδ экспериментально
0	-	-	-	-	-	-
1	9,552	10,4 [11]	-	-	0,5	-
10	9,552	10,4 [11]	-	-	0,05	-
30	9,552	-	-	-	-	4,5·10 ⁻⁴ [8]
10 ²	9,552	10,4 [11]	-	-	5·10 ⁻³	-
10 ³	9,552	9,42 [10]	2,69·10 ⁻⁹	2,82·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻⁴	1,67·10 ⁻³ [8]
3·10 ³	-	-	-	-	-	1,16·10 ⁻³ [8]
10 ⁴	-	9,43 [10]	-	-	-	9,7·10 ⁻⁴ [8]
2·10 ⁴	-	9,42 [10]	-	-	-	2·10 ⁻⁴ [8]
3·10 ⁴	-	9,42 [10]	-	-	-	8,4·10 ⁻⁴ [8]
10 ⁵	9,552	-	2,69·10 ⁻⁷	2,82·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁵	-
10 ⁷	-	8-9 [12]	-	-	-	(9-10)·10 ⁻⁴ [10]
10 ⁸	9,552	-	2,69·10 ⁻⁴	2,82·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁹	-
10 ¹⁰	9,552	-	0,027	2,82·10 ⁻³	5·10 ⁻¹¹	-
10 ¹¹	9,503	-	0,026	0,027	5·10 ⁻¹²	-
10 ¹²	8,426	-	0,58	0,069	5·10 ⁻¹³	-
10 ¹³	8,211	-	1,82·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻³	5·10 ⁻¹⁴	-
10 ¹⁴	8,24	-	2,29·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁶	5·10 ⁻¹⁵	-

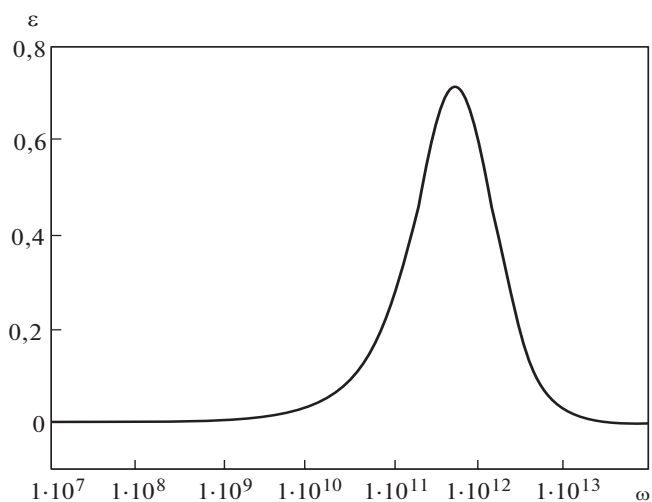


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента диэлектрических потерь, определяемых поляризацией

Общая формула диэлектрических потерь с учетом потерь проводимости и поляризационных потерь будет иметь вид:

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''_{\text{пр}} + \epsilon''_{\text{п}}}{\epsilon'} = \frac{\frac{g}{\epsilon_0 w} + \frac{2 n_{\text{Na}} q^2}{3 \epsilon_0 m_{\text{Na}} (w_0^2 - w^2)^2 + 4b^2 w^2} \cdot 2bw}{\epsilon' + \frac{2 n_{\text{Na}} q^2}{3 \epsilon_0 m_{\text{Na}} (w_0^2 - w^2)^2 + 4b^2 w^2}} \quad (21)$$

Результаты суммирования потерь проводимости и поляризационных потерь приведены на графике 4 рис. 1 и в таблице.

Обсуждение полученных результатов. Вычисления диэлектрической проницаемости по формулам, полученным на основании теории вынужденных колебаний, определяют абсолютные значения и вид частотной зависимости, удовлетворительно отвечающий экспериментальным результатам (рис. 1 и первая и вторая колонки данных таблицы) для диэлектрической проницаемости. График зависимости от частоты коэффициента диэлектрических потерь (рис. 2, вторая колонка данных таблицы) не противоречит ходу частотной зависимости для диэлектрической проницаемости (рис. 1) и тангенса угла диэлектрических потерь, определяемых поляризационными процессами.

Расчет частотной зависимости tgδ показывает, что в области от 10¹⁴ с⁻¹, при которой tgδ= 2,8·10⁻⁶, она проходит через максимум в области резонансной частоты (2·10¹² с⁻¹) и далее убывает со снижением частоты до ничтожно малых значений (2,82·10⁻¹⁰) при частотах 10³ с⁻¹ и менее. Экспериментально определенное на этой частоте значение tgδ= 1,67·10⁻³ [10]. Такое несоответствие объясняется не учетом потерь проводимости, которые в этой области частот играют важную роль и увеличиваются с уменьшением частоты. Из вычислений

ϵ'' и $\text{tg}\delta$ с учетом удельной объемной электропроводности по формулам (19) и (20) определяются значения, сравнимые с экспериментальными в этой области частот и убывающие с частотой до пренебрежимо малых в области резонанса поляризационных процессов на частоте $2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ($\text{tg}\delta = 5 \cdot 10^{-13}$).

Полученные результаты теоретических расчетов объясняют наблюдавшийся ранее ход экспериментальной частотной зависимости для многих керамических диэлектриков, когда наблюдается минимум в частотной зависимости $\text{tg}\delta$ в области частот $(1, 2) \cdot 10^6$ Гц. Такое поведение зависимости $\text{tg}\delta$ от частоты объясняется суммированием поляризационных потерь, преобладающих на высоких частотах, и потерь проводимости, преобладающих на более низких частотах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костюков Н.С., Лукичев А.А. Диэлектрические свойства керамики на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области релаксационной поляризации. — Электричество, 1999, № 5.
2. Костюков Н.С., Лукичев А.А., Муминов М.И. и др. Диэлектрики и радиация. Кн. 2. ϵ и $\text{tg}\delta$ при облучении. — М.: Наука, 2002.
3. Костюков Н.С., Соколова С.М. Частотные характеристики диэлектриков. — Электричество, 2009, № 4.
4. Сканапи Г.И. Физика диэлектриков. — М.;Л.: Госэнергоиздат, 1952.
5. Костюков Н.С., Муминов М.И., Атраш С.М. и др. Диэлектрики и радиация. Кн. 1. Электропроводность и радиация. — М.: Наука, 2002.
6. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. Introduction to ceramics. Sec. Edition. — A Wiley Interscience Publication, L. S. T., 1976.
7. Костюков Н.С., Лукичев А.А. Релаксационная поляризация в твердых диэлектриках. — Вестник Амурского научного центра. Сер. 2. Физика, химия, материаловедение, 1977, вып. 2.
8. Костюков Н.С., Соколова С.М., Демчук В.А., Колпашикова Ж.В. Зависимость диэлектрических характеристик электротехнического фарфора от частоты электрического поля. — Перспективные материалы, 2010, № 4.
9. Костюков Н.С., Щербакова Е.В. Диэлектрические свойства керамики на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. — Электричество, 2000, № 1.
10. Богданова О.И. Влияние реакторного облучения на диэлектрические параметры электрокерамических материалов: Дис. ... канд. техн. наук. — М., 1985.
11. Талызин В.В. Электроизоляционные свойства неорганических диэлектриков при облучении гамма- и гамма-нейтронным потоком: Дис. ... канд. техн. наук. — М., 1971.
12. Костюков Н.С., Маслов В.В., Муминов М.И. Радиационная стойкость диэлектриков. — Ташкент: Изд-во Фан, 1981.

[26.04.11]

Авторы: Костюков Николай Сергеевич окончил физико-математический факультет Воронежского государственного университета в 1949 г. В 1972 г. защитил докторскую диссертацию «Действие облучения на керамические электроизоляционные материалы» в Томском политехническом институте (ТПИ). Главный научный сотрудник Амурского государственного университета (АмГУ), г. Благовещенск.

Соколова Светлана Михайловна окончила химико-технологический факультет ТПИ в 1989 г. В 2008 г. защитила кандидатскую диссертацию «Диэлектрические свойства керамических материалов и стеклоприпоев для гермовводов» в АмГУ. Научный сотрудник Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН, г. Благовещенск.

* * *

Поправка

В статье Афанасьева А.А. «Реактивный момент (момент «залипания») вентильного двигателя с постоянными магнитами» («Электричество», 2011, №3) по вине автора допущена неточность. Формулы (53), (54) Приложения должны иметь вид:

$$M = m_0/dp^2 t n L_0 L_k (jF_{\text{ин}} - F_{\text{ин}})^2 \sin 2 p n J; \quad (53)$$

$$M = \frac{m_0/dp^2 t}{4} n L_k^2 (jF_{\text{ин}} - F_{\text{ин}})^2 \sin 2 p n J. \quad (54)$$