

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МИКРОЛИТА С УЧЕТОМ НАЛИЧИЯ НЕСКОЛЬКИХ РЕЛАКСАТОРОВ

Значения диэлектрической проницаемости микролита были определены на основе волновой теории диэлектриков. Определены величины вклада электронов и ионов натрия и калия в релаксационную поляризацию.

The values of dielectric permittivity of microlite were determined on the basis of the wave theory of dielectrics. Contribution of electrons, sodium ions and potassium ions to the relaxation polarization is described.

Случай дискретного распределения релаксаторов в общем виде описывается формулами:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} + 2b_i \frac{dx_i}{dt} + \omega_{0i}^2 x_i = \frac{q_i E_0 e^{i\omega t}}{m_i}, \quad (1)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{2}{3} \frac{\sum n_i \alpha_i'}{\varepsilon_0} + i \frac{2}{3} \frac{\sum n_i \alpha_i''}{\varepsilon_0}, \quad (2)$$

$$\alpha_i' = \frac{q_i^2}{m_i} \frac{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + 4b_i^2 \omega^2} = \frac{\omega_{0i}^2 - \omega^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + 4b_i^2 \omega^2} \cdot \frac{q_i^2}{m_i}, \quad (3)$$

$$\alpha_i'' = \frac{q_i^2}{m_i} \frac{2b_i \omega}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + 4b_i^2 \omega^2} = \frac{2b_i \omega}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + 4b_i^2 \omega^2} \cdot \frac{q_i^2}{m_i}, \quad (4)$$

где x – смещение заряда q_i массой m_i под действием вынуждающей силы E , частотой ω при наличии коэффициента затухания b_i и резонансной частоты собственных колебаний ω_{0i} [1].

В сложных диэлектриках – таких как стекло и керамика в процессе релаксационной поляризации обычно участвует несколько заряженных частиц с зарядом q_i , массой m_i и подвижностью, определяющей степень затухания колебаний b_i . Поскольку коэффициент затухания связан с электропроводностью и характером носителей заряда, степень участия зарядов определяется числами переноса [1, 2].

Числа переноса k_i для некоторых керамических диэлектриков, определенные по методу Тубандта, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Числа переноса керамических материалов [2, 4]

Диэлектрик	Температура, °С	Числа переноса		
		k_{Na}	k_K	k_e
Электротехнический фарфор	140	0,97	–	–
Бариевый фарфор	750	0,27	0,240	0,489
Кальциевый фарфор	700	0,161	0,434	0,397
Магниевый фарфор	800	0,510	0,299	0,191
Стеатит СК-1	870	0,37	0,025	0,605
Стеатит СПК-2	850	0,320	0,190	0,490
Стеатит СНБ	800	0,126	0,006	0,87
Микролит	1100	0,17	0,02	0,81

Керамика МГ-2	950	0,562	0,115	0,311
Кордиеритовая керамика Л-24	800	0,85	0,1	0,05

Ранее [3] был проведен расчет частотной зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ микролита за счет вклада ионов натрия в процессы релаксационной поляризации. Учитывая приведенные в табл. 1 числа переноса, оценим возможный вклад электронов и ионов калия в релаксационную поляризацию микролита. Определим по формуле

$$\omega_{0i}^2 = \frac{q_i^2}{\pi \epsilon_0 R_i^3 \epsilon_\infty m_i}$$

резонансные частоты ω_{0i} при различных возможных значениях зоны релаксации R_i (табл. 2, 3, 4).

Таблица 2

Значения резонансной частоты электронов в микролите при различной величине области релаксации R

R, м	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
$\omega_{01}, \text{с}^{-1}$	$3,49 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	$3,49 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$3,49 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^7$	$34,9 \cdot 10^5$
$\omega_0^2, \text{с}^{-1}$	$12,2 \cdot 10^{28}$	$1,22 \cdot 10^{26}$	$12,2 \cdot 10^{22}$	$1,22 \cdot 10^{20}$	$12,2 \cdot 10^{18}$	$1,22 \cdot 10^{14}$	$12,2 \cdot 10^{10}$

Таблица 3

Значения резонансной частоты ионов калия в микролите при различной величине области релаксации R

R, м	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
$\omega_{01}, \text{с}^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{12}$	$4,1 \cdot 10^{10}$	$1,31 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^7$	$1,31 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^4$	$1,31 \cdot 10^3$
$\omega_0^2, \text{с}^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{24}$	$1,71 \cdot 10^{21}$	$1,72 \cdot 10^{18}$	$1,72 \cdot 10^{15}$	$1,72 \cdot 10^{10}$	$1,72 \cdot 10^9$	$1,72 \cdot 10^6$

Таблица 4

Значения резонансной частоты иона натрия в микролите при различной величине области релаксации

R, м	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$\omega_0, \text{с}^{-1}$	$1,71 \cdot 10^{12}$	$5,39 \cdot 10^{10}$	$1,71 \cdot 10^9$	$5,39 \cdot 10^7$	$1,71 \cdot 10^5$	$5,39 \cdot 10^4$	$1,71 \cdot 10^3$
$\omega_0^2, \text{с}^{-1}$	$2,92 \cdot 10^{24}$	$29,05 \cdot 10^{20}$	$2,92 \cdot 10^{18}$	$29,05 \cdot 10^{14}$	$2,92 \cdot 10^{10}$	$29,05 \cdot 10^8$	$2,92 \cdot 10^6$

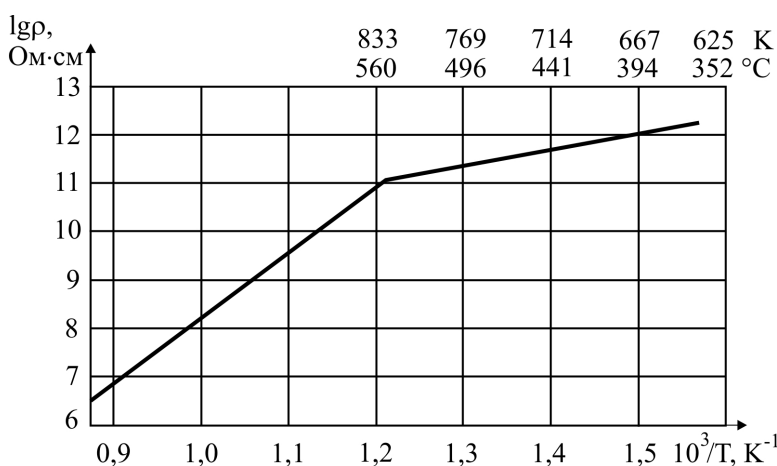


Рис. 1. Зависимость $\rho=f(1/T)$ для микролита [4].

Для расчета частотной зависимости ϵ' и коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' необходимо определить коэффициенты затухания релаксаторов.

Определение коэффициента затухания b проводилось на базе экспериментальной зависимости

$$\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right), \text{ приведенной на рис. 1.}$$

На участке температур (833-625K) зависимость имеет линейный

характер, что свидетельствует о неизменной величине энергии активации носителей тока.

Выполненный в интервале этих температур расчет энергии активации носителей тока дал величину 0,69 эВ. Исходя из этой величины, была рассчитана концентрация ионов натрия в диссоциированном состоянии при температуре 300К, при его концентрации в химическом составе микролита $7,56 \cdot 10^{25} \text{ м}^3$ по формуле:

$$n_{Na} = N_{Na} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} = 7,56 \cdot 10^{25} \cdot e^{-\frac{0,69}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}} \quad (5)$$

Результат: $n_{Na} = 2 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$.

Величины коэффициентов затухания рассчитывались по формуле:

$$b_{Na} = \frac{n \cdot q^2}{2m_{Na} \cdot k_{Na} \cdot \gamma} = \frac{2 \cdot 10^{14} \cdot 2,56 \cdot 10^{-38}}{2 \cdot 38,2 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-12} \cdot 0,17} = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

$$b_K = \frac{2 \cdot 10^{13} \cdot 2,56 \cdot 10^{-38}}{2 \cdot 39 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27} \cdot 0,02 \cdot 10^{-12}} = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

$$b_e = \frac{2 \cdot 10^{14} \cdot 2,56 \cdot 10^{-38}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 0,81 \cdot 10^{-12}} = 3 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}.$$

Так как $b_{Na} = 3,5 \cdot 10^{14} > 1,71 \cdot 10^{12} = \omega_{0Na}$, для колебаний ионов натрия, $b_K = 1 \cdot 10^{14} > 1,31 \cdot 10^{12} = \omega_{0K}$ – для колебаний ионов калия и $b_e = 3 \cdot 10^{16} > 3,49 \cdot 10^{14} = \omega_{0e}$, то колебания при температуре 300К имеют для этих ионов при области релаксации $R = 10^{-9} \text{ м}^3$ релаксационный характер.

Для микролита в соответствии с формулой (2) ϵ' будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{2}{3} \frac{k_{Na} n_{Na} \alpha'_{Na}}{\epsilon_0} + \frac{2}{3} \frac{k_K n_K \alpha_K}{\epsilon_0} + \frac{2}{3} \frac{k_e n_e \alpha_e}{\epsilon_0} = \epsilon_{\infty} + \\ + \frac{2}{3} \frac{0,17 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 23 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}} \cdot \frac{(1,71^2 \cdot 10^{24} - \omega^2)}{(1,71^2 \cdot 10^{24} - \omega^2)^2 + 4 \cdot 3,5^2 \cdot 10^{28} \cdot \omega^2} + \\ + \frac{2}{3} \frac{0,02 \cdot 7 \cdot 10^{24} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 39 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}} \cdot \frac{(1,72 \cdot 10^{24} - \omega^2)}{(1,72 \cdot 10^{24} - \omega^2)^2 + 4 \cdot 10^{28} \cdot \omega^2} + \\ + \frac{2}{3} \frac{0,81 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} \cdot \frac{(12,2 \cdot 10^{28} - \omega^2)}{(12,2 \cdot 10^{28} - \omega^2)^2 + 4 \cdot 3^2 \cdot 10^{32} \cdot \omega^2} \end{aligned} \quad (2')$$

При вычислении диэлектрических характеристик микролита концентрация n_{Na} взята по результатам технологических рецептов и стандартных химических анализов, которыми наличие оксида калия в материале не фиксируется. Однако при определении чисел переноса в ходе электролиза было отмечено его выделение на электроде, что позволило определить степень его участия в электропроводности (табл. 1, $k_K = 0,02$). В настоящих вычислениях для определения степени его участия в поляризационных процессах его концентрация взята на порядок меньше концентрации ионов натрия.

Концентрация электронов, исходя из условий электронейтральности, принята равной концентрации ионов натрия, участвующих в процессе релаксационной поляризации [5].

Максимальный вклад в диэлектрическую проницаемость определялся по последней формуле при $\omega = 0$:

$$\Delta \epsilon_{Na} = \frac{2}{3} \frac{k_{Na} \cdot n_{Na} \cdot q^2}{\epsilon_0 m_{Na} \omega_{0Na}^2} = \frac{2}{3} \frac{0,17 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 23 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 1,71^2 \cdot 10^{24}} = 0,222,$$

$$\Delta \epsilon_K = \frac{2}{3} \frac{k_K \cdot n_K \cdot q^2}{\epsilon_0 m_K \omega_{0K}^2} = \frac{2}{3} \frac{0,02 \cdot 7 \cdot 10^{24} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 39 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 1,72 \cdot 10^{24}} = 0,0024,$$

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{2}{3} \frac{k_e \cdot n_e \cdot q^2}{\varepsilon_0 m_e \omega_e^2} = \frac{2}{3} \frac{0,81 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 12,2 \cdot 10^{28}} = 1,064,$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon_{Na} + \Delta\varepsilon_K + \Delta\varepsilon_e = 8,24 + 0,222 + 0,0024 + 1,064 = 9,5284.$$

Графики частотной зависимости ε' по формуле (2') приведены на рис. 2. Они имеют явный релаксационный характер при величине зоны релаксации $R \sim 10^{-9}$ м.

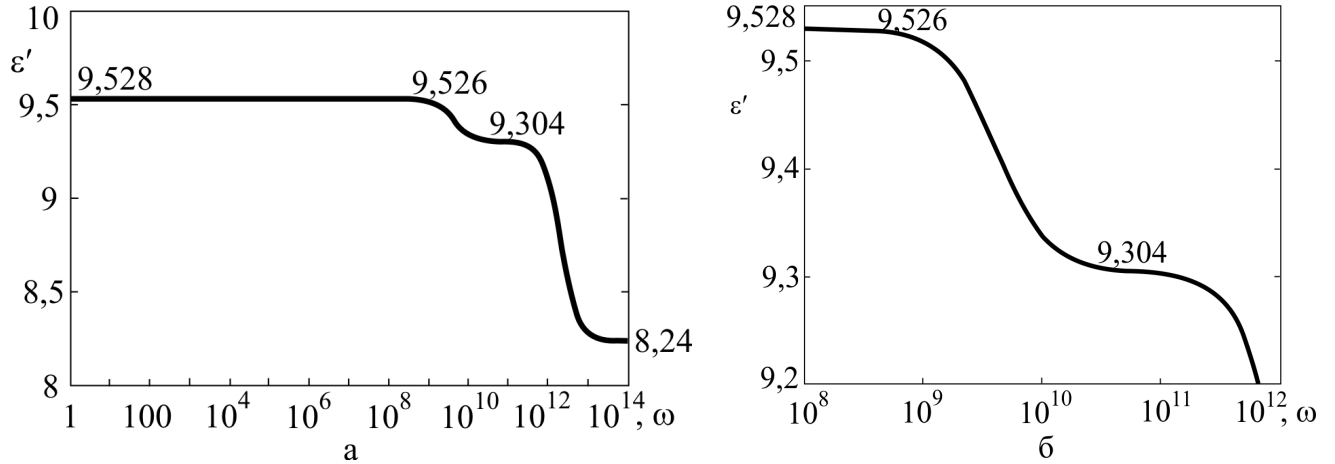


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости микролита от частоты при учете чисел переноса: а) натрия, калия, электронов; б) натрия и калия.

Коэффициент диэлектрических потерь носит дискретный характер и определяется каждым видом релаксатора. В частотном спектре можно выделить потери проводимости, потери определяемые поляризацией ионов натрия, ионов калия и электронами.

В соответствии с этим:

$$\varepsilon''_{np} = \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \omega} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot \omega}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon''_K &= \frac{2}{3} \frac{n_K \cdot \alpha''_K}{\varepsilon_0} = \frac{2}{3} \frac{n_K q^2}{\varepsilon_0 m_K} \cdot \frac{2b_K \cdot \omega}{(\omega_{0K}^2 - \omega^2)^2 + 4b_K^2 \omega^2} = \\ &= \frac{2}{3} \frac{7,56 \cdot 10^{24} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38} \cdot 0,02}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 39 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}} \cdot \frac{2 \cdot 10^{14} \cdot \omega}{(1,72 \cdot 10^{24} - \omega^2)^2 + \omega^2 \cdot 4 \cdot 10^{28}}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon''_{Na} &= \frac{2}{3} \frac{n_{Na} \cdot \alpha''_{Na}}{\varepsilon_0} = \frac{2}{3} \frac{n_{Na} \cdot q^2}{\varepsilon_0 m_{Na}} \cdot \frac{2b_{Na} \cdot \omega}{(\omega_{0Na}^2 - \omega^2)^2 + 4b_{Na}^2 \cdot \omega^2} = \\ &= \frac{2}{3} \frac{0,17 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 23 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}} \cdot \frac{2 \cdot 3,5 \cdot 10^{14} \cdot \omega}{(1,71^2 \cdot 10^{24} - \omega^2)^2 + \omega^2 \cdot 4 \cdot 3,5^2 \cdot 10^{28}} \end{aligned}$$

$$\Delta\varepsilon''_e = \frac{2}{3} \frac{0,81 \cdot 7,56 \cdot 10^{25} \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} \cdot \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{16} \cdot \omega}{(12,2 \cdot 10^{28} - \omega^2)^2 + 4 \cdot 3^2 \cdot 10^{32}}$$

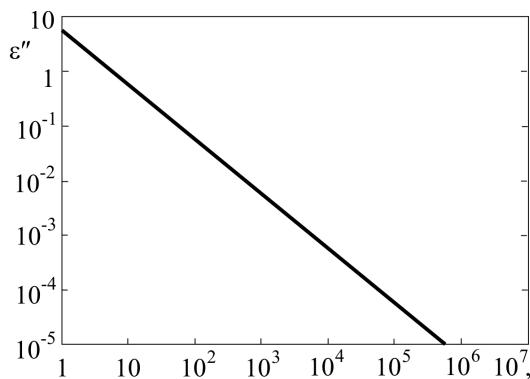


Рис. 3. Зависимость от частоты коэффициента диэлектрических потерь проводимости (формула 6).

На рис. 3 приведены зависимости от частоты коэффициентов диэлектрических потерь проводимости (формула 6), на рис. 4 – коэффициенты диэлектрических потерь ионов калия (7), натрия (8) и электронов (9).

Диэлектрические характеристики микролита приведены в табл. 5.

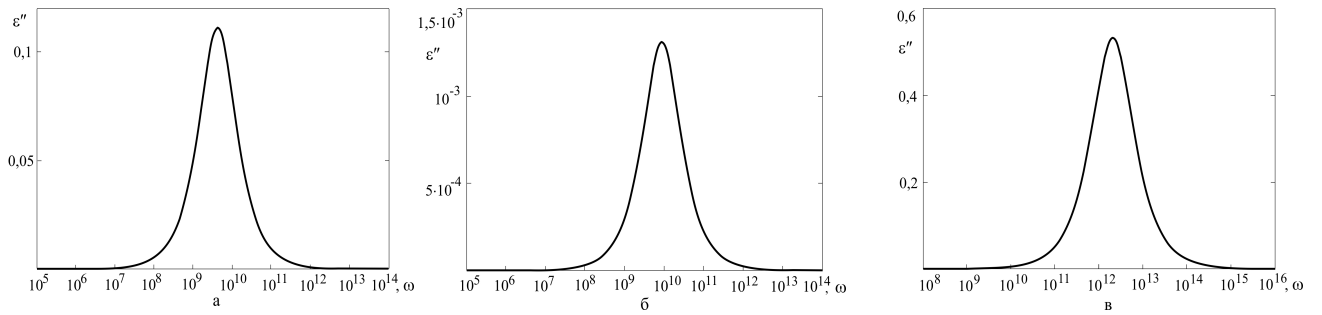


Рис. 4. Коэффициенты диэлектрических потерь: а) натрия; б) калия; в) электронов.

Таблица 5

Диэлектрические характеристики микролита

ω	ϵ'	ϵ_{np}''	ϵ_{Na}''	ϵ_K''	ϵ_e''
0	9,528	—	0	0	0
1	9,528	5,65	$5,314 \cdot 10^{-11}$	$3,045 \cdot 10^{-13}$	$5,231 \cdot 10^{-13}$
10	9,528	0,565	$5,314 \cdot 10^{-10}$	$3,045 \cdot 10^{-12}$	$5,231 \cdot 10^{-12}$
10^2	9,528	0,056	$5,314 \cdot 10^{-9}$	$3,045 \cdot 10^{-11}$	$5,231 \cdot 10^{-11}$
10^3	9,528	$5,65 \cdot 10^{-3}$	$5,314 \cdot 10^{-8}$	$3,045 \cdot 10^{-10}$	$5,231 \cdot 10^{-10}$
10^4	9,528	$5,65 \cdot 10^{-4}$	$5,314 \cdot 10^{-7}$	$3,045 \cdot 10^{-9}$	$5,231 \cdot 10^{-9}$
10^5	9,528	$5,65 \cdot 10^{-5}$	$5,314 \cdot 10^{-6}$	$3,045 \cdot 10^{-8}$	$5,231 \cdot 10^{-8}$
10^6	9,528	$5,65 \cdot 10^{-6}$	$5,314 \cdot 10^{-5}$	$3,045 \cdot 10^{-7}$	$5,231 \cdot 10^{-7}$
10^7	9,528	$5,65 \cdot 10^{-7}$	$5,314 \cdot 10^{-4}$	$3,045 \cdot 10^{-6}$	$5,231 \cdot 10^{-6}$
10^8	9,528	$5,65 \cdot 10^{-8}$	$5,311 \cdot 10^{-3}$	$3,044 \cdot 10^{-5}$	$5,231 \cdot 10^{-5}$
10^9	9,516	$5,65 \cdot 10^{-9}$	0,05	$3,004 \cdot 10^{-4}$	$5,231 \cdot 10^{-4}$
10^{10}	9,338	$5,65 \cdot 10^{-10}$	0,079	$1,295 \cdot 10^{-3}$	$5,231 \cdot 10^{-3}$
10^{11}	9,302	$5,65 \cdot 10^{-11}$	$9,257 \cdot 10^{-3}$	$2,236 \cdot 10^{-4}$	0,052
10^{12}	9,097	$5,65 \cdot 10^{-12}$	$9,273 \cdot 10^{-4}$	$2,252 \cdot 10^{-5}$	0,421
10^{13}	8,282	$5,65 \cdot 10^{-13}$	$9,272 \cdot 10^{-5}$	$2,247 \cdot 10^{-6}$	0,208
10^{14}	8,24	$5,65 \cdot 10^{-14}$	$9,088 \cdot 10^{-6}$	$1,802 \cdot 10^{-7}$	0,022
10^{15}	8,24	$5,65 \cdot 10^{-15}$	$3,05 \cdot 10^{-7}$	$8,661 \cdot 10^{-10}$	$2,162 \cdot 10^{-3}$

Вклад в диэлектрические потери в соответствующей области частот можно оценить по формулам:

$$tg \delta_{np.} = \frac{\epsilon''_{np.}}{\epsilon'} = \frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega \epsilon}, \quad (10)$$

$$tg \delta_{Na} = \frac{2b_{Na} \omega}{\omega_{0Na}^2 - \omega^2} = \frac{2 \cdot 3,5 \cdot 10^{14} \cdot \omega}{2,92 \cdot 10^{24} - \omega^2}, \quad (11)$$

$$tg \delta_K = \frac{2b_K \omega}{\omega_{0K}^2 - \omega^2} = \frac{2 \cdot 10^{14} \cdot \omega}{1,72 \cdot 10^{24} - \omega^2}, \quad (12)$$

$$tg \delta_e = \frac{2b_e \cdot \omega}{\omega_{0e}^2 - \omega^2} = \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{16} \cdot \omega}{12,2 \cdot 10^{28} - \omega^2}. \quad (13)$$

В общем виде для тангенса угла диэлектрических потерь можно записать:

$$tg \delta = \frac{\epsilon''_{np.} + \Delta \epsilon_K'' + \Delta \epsilon_{Na}'' + \Delta \epsilon_e''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon''_{np.}}{\epsilon'} + \frac{\Delta \epsilon_K''}{\epsilon'} + \frac{\Delta \epsilon_{Na}''}{\epsilon'} + \frac{\Delta \epsilon_e''}{\epsilon'}.$$

Заключение

Как следует из табл. 5 и рисунков:

1. Диэлектрическая проницаемость микролита (99,6% масс Al_2O_3) определяется релаксационной поляризацией электронного характера, в меньшей мере ионами натрия и в незначительной степени – ионами калия.

2. Приведенные результаты показывают, что в области частот до 10^5 с^{-1} диэлектрические потери определяются проводимостью (рис. 3), а поляризационные потери, определяемые релаксацией ионов натрия, сказываются в области частот $10^7 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$, ионов калия – $10^9 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$, электронов – $10^9 - 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

1. Костюков, Н.С., Соколова, С.М., Еремина, Н.В. Волновая теория диэлектриков. РФФИ. – Благовещенск: ПКИ Зея, 2012 – 160 с.

2. Дмитриев, В.И. Исследование природы проводимости и старения некоторых электрокерамических материалов и стекол в широком интервале температур: Дис. ...канд. техн. наук, – М., 1970.

3. Костюков, Н.С., Соколова, С.М. Диэлектрические потери в высокоглиноземистой керамике // Электричество. – 2011. – № 8. – С. 63-67.

4. Диэлектрики и радиация: В 7 кн. – Кн. 1. Электропроводность и радиация / Н.С. Костюков, М.И. Муминов, С.М. Атраш, М.А. Мухамеджанов, Н.В. Васильев. – М.: Наука, 2002. – 230 с.

5. Выдрик, Г.А., Костюков, Н.С. Физико-химические основы производства и эксплуатации керамики. – М.: Энергия, 1971. – 328 с.