

Міністерство освіти та науки України
Національний університет “Києво-Могилянська академія”
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота
освітній ступень - бакалавр

**на тему: «ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КЕРАМІКИ МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ»**

Виконав студент 4 року навчання
спеціальності

104 Фізика та астрономія

Слепченко Данило Едуардович

Керівник Савкіна Р.К.,

кандидат фізико-математичних наук,
доцент

Рецензент: Насєка Ю.М.

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою _____

Секретар ЕК _____

« 03 » червня 20 25 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. ОГЛЯДОВА ЧАСТИНА	6
1.1 Загальна характеристика кераміки	6
1.2 Електричні властивості кераміки	10
1.3 Поняття діелектричного відгуку речовини на дію електричного поля.	13
1.3.1 Механізми поляризації	15
1.3.2 Дипольні реакції	15
1.3.3 Поляризація носіїв заряду	16
1.4 Механізми електропровідності в кераміці	17
2. МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА	18
2.1 Метод імпедансної спектроскопії	18
2.2 Методи представлення імпедансу	20
2.3 Врахування не ідеальності імпедансної характеристики	20
2.4 Способи вимірювання імпедансу	22
2.5 Імпеданс структурних елементів	22
3.1 Підготовка та характеристика зразків	25
3.1.1 Електронна мікроскопія	26
3.1.2. Рентгенівська дифракція	27
3.3 Визначення механізму електропровідності	33
ВИСНОВКИ	38
ПОСИЛАННЯ	39

ВСТУП

Актуальність теми. Керамікою називають клас неорганічних матеріалів, які відрізняються за своїми властивостями від металів та полімерів. Найчастіше це складні сполуки на основі оксидів, нітридів, карбідів, тощо, які є відносно жорсткими та міцними. Історично кераміка демонструвала надзвичайну крихкість (відсутність пластичності). Проте новіша кераміка розробляється так, щоб мати покращену стійкість до розламування. Крім того, керамічні матеріали, як правило, є ізоляційними для проходження тепла та електрики. Тобто мають низьку електропровідність та більш стійкі до високих температур, ніж метали та полімери. Що стосується оптичних характеристик, кераміка може бути прозорою, напівпрозорою або непрозорою, а деякі оксидні кераміки (наприклад, Fe_3O_4) демонструють магнітну поведінку.

Керамічні матеріали є багатофазними системами і включають в себе кристалічну, склоподібну і газову фази. Основною фазою є кристалічна, зв'язана прошарками скла. Газова фаза в кераміці (пори, мікротріщини) небажана і її наявність призводить до погіршення механічних та електричних властивостей матеріалу. Керамічні матеріали різняться між собою не стільки ступенем обробки, скільки, насамперед, складом. Перевагою кераміки перед іншими матеріалами є можливість отримання заданих властивостей матеріалу зміною вихідного складу маси і технології виробництва виробів. Наприклад, суперкераміка, типу карбіду кремнію, легша, міцніша й термостійкіша, ніж сталь, тому використовується в двигунах літаків. Звичайно її відливають, оскільки в готовому вигляді вона погано піддається обробці.

Важливою областю застосування кераміки є мікро- і радіоелектроніка, де з неї виготовляють деталі електронної апаратури, що працюють в полі як високої, так і низької частоти. Кераміку з високими значеннями діелектричної проникності і низькими значеннями кута діелектричних втрат застосовують для виготовлення високочастотних конденсаторів, до яких не ставлять вимог стабільності ємності. Низьку діелектричну проникність та високу добротність повинні мати діелектричні матеріали для реалізації технології LTCC (Low-

temperature co-fired ceramics), яка привернула до себе увагу індустрії інформаційних технологій, що стрімко розвивається, вимагає високої інтеграції схем і високої щільності упаковки елементів. Застосування технології LTCC дозволяє поєднувати тонкі шари кераміки та провідних електродів для виготовлення багат шарових електронних модулів. Розробка нових матеріалів в цій області супроводжується дослідженням їх фундаментальних властивостей . Одним з таких матеріалів є кераміка на основі оксидів ванадію. Слід зауважити, що ванадати мають багато застосувань - в області електрохімії, біології, каталізу, як ефективний люмінесцентний матеріал. І цю область досліджень не можна розглядати як завершену.

Останнім часом все більш значну роль у фундаментальних та прикладних дослідженнях відіграє визначення транспортних функцій різноманітних систем. Найпростішим методом визначення є метод імпедансної спектроскопії. Метод, при якому імпеданс електрохімічного осередку або електрода вимірюється як функція від частоти, називається, спектроскопією електрохімічного імпедансу. Електрохімічний ланцюг може бути описаний двома шляхами: на основі теоретичного розгляду процесів та створення фізичної моделі, та шляхом конструювання електричної еквівалентної схеми із найпростіших елементів, насамперед, опорів (резисторів) і ємностей (конденсаторів), які поводяться подібно до комірок. Для оцінки параметрів та отримання інформації про процеси транспорту носіїв заряду проводиться зіставлення моделей.

Вимірювання діелектричного відгуку є неінвазивним і використовувалося для характеристики матеріалів протягом більшої частини 20-го століття, і, відповідно, вже існує ряд книг, які висвітлюють цю техніку з різних точок зору. Серед тих, хто витримав випробування часом, - Дебай [1], Сміт [2], Маккрум [3] та ін. Ці тексти висвітлюють тему з точки зору основ фізики, властивостей матеріалів та електричних характеристик. Ознайомлення з широким спектром вимірювань діелектричного відгуку, які проводяться, можна отримати, звернувшись до публікації [4]. За останні кілька років численні дослідження

дозволили виявити особливі властивості поверхневого переносу, дифузії та рекомбінації всередині об'єму та на міжфазних границях.

Мета і задачі дослідження. Відтак метою кваліфікаційної роботи було дослідження діелектричних властивостей кераміки на основі оксиду ванадію $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, та визначення основного механізму електропровідності в цьому матеріалі. Для досягнення поставленої мети необхідно було розглянути поняття діелектричного відгуку речовини на дію електричного поля та дослідити частотні та температурні залежності імпедансу для цього матеріалу.

Об'єктом дослідження є кераміка на основі оксиду ванадію $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$.

Предметом дослідження є електричні властивості кераміки, зокрема електропровідність.

Методика дослідження включає імпедансну спектроскопію та аналітичне моделювання її результатів (програма EIS Spectrum Analyser для моделювання імпедансу).

1. ОГЛЯДОВА ЧАСТИНА

1.1 Загальна характеристика кераміки

Більшість керамічних матеріалів - це сполуки між металевими та неметалевими елементами, міжатомні зв'язки в яких є або повністю іонними, або переважно іонними, але мають певний ковалентний характер. Термін "кераміка" походить від грецького слова *keramikos*, що означає "обпалений", вказуючи на те, що бажані властивості цих матеріалів зазвичай досягаються шляхом високотемпературної термічної обробки, яка називається випалюванням.

Оскільки кераміка складається щонайменше з двох елементів, а часто і більше, її кристалічна структура, як правило, складніша, ніж у металів. Атомний зв'язок у цих матеріалах варіюється від суто іонного до повністю ковалентного; багато керамічних матеріалів демонструють поєднання цих двох типів зв'язку, причому ступінь іонного характеру залежить від електронегативності атомів.

Для тих керамічних матеріалів, у яких атомний зв'язок є переважно іонним, кристалічні структури можна вважати такими, що складаються з електрично заряджених іонів замість атомів. Металеві іони, або катіони, заряджаються позитивно, оскільки вони віддали свої валентні електрони неметалевим іонам, або аніонам, які заряджаються негативно. Дві характеристики складових іонів у кристалічних керамічних матеріалах впливають на кристалічну структуру: величина електричного заряду кожного з складових іонів і відносні розміри катіонів та аніонів. Що стосується першої характеристики, то кристал повинен бути електрично нейтральним, тобто всі позитивні заряди катіонів повинні бути врівноважені рівною кількістю негативних зарядів аніонів. Другий критерій включає розміри або іонні радіуси катіонів і аніонів. Оскільки металічні елементи віддають електрони при іонізації, катіони зазвичай менші за аніони. Кожен катіон воліє мати якомога більше найближчих аніонів. Аніони також прагнуть мати максимальну кількість найближчих сусідів-катіонів.

Практично всі керамічні матеріали за будовою є складними системами, що складаються з кристалічної, склоподібної і газової фаз. Кристалічна фаза визначає фазовий склад і групу матеріалів. У структурі може бути або одна, або кілька кристалічних фаз в тих чи інших співвідношеннях. Саме кристалічна фаза забезпечує основні експлуатаційні властивості матеріалів. Її вміст може змінюватись в широких межах. Так, є види кераміки, в яких структура практично повністю представлена кристалічною фазою. Склоподібна фаза в керамічних матеріалах знаходиться у вигляді прошарків між кристалічними складовими або відокремлених мікрообластей і виконує цементуючу роль. Кількість і склад склофазы обумовлені наявністю домішок і вводиться до складу маси плавнями. Структура скляної фазы нагадує аморфний матеріал і є рентгенаморфним.

Газова фаза складається з повітря та інших газів, що містяться в порах матеріалу. За вмістом газової фазы керамічні матеріали поділяють на пористі та спечені матеріали. Вміст газової фазы сильно коливається залежно від типу кераміки: Так, в спечених виробках частка становить 0,5-3,0%, а в ізоляційних виробках до 80-85%.

Під структурою кераміки розуміють кількісні пропорції та просторове розташування по відношенню один до одного різних структурних елементів кераміки (зерна, волокна, кристалічна, склоподібна, аморфна структура, пори тощо). Розрізняють макроструктуру, яку ще називають текстурою, і мікроструктуру, яка не має чітких меж.

Макроструктура дійсно характеризує те, що видно неозброєним оком або при малому збільшенні. Це досягається, наприклад, за допомогою бінокулярної лупи. При цьому можна виділити великі заповнювачі частинок, оболонки, великі пори, розплави, видимі тріщини. Також можна орієнтовно оцінити ступінь однорідності змішування компонентів, якість пресування, наявність тріщин, дефектів напівфабрикатів під час холодного та гарячого лиття та розмір газової комірки пінокераміки. Розповсюдження легкозаймистих добавок у виробництві ізоляційних та фільтрувальних виробів.

Мікроструктура характеризує все, що можна побачити під -кратним збільшенням за допомогою мікроскопа або іншого типу інструменту діагностики. Єдиного підходу в цій сфері немає. Кожен дослідник вибере методи дослідження, дослідницьке обладнання, дослідницькі агенти та ступені збільшення залежно від типу досліджуваної структури та завдань (які необхідно розглянути та оцінити).

К. Стрелов [5] пропонує підкреслювати деякі характерні порядки (шкали) мікроструктури. Первинну мікроструктуру можна оцінити при збільшенні від 25 до 40 разів, можна спостерігати частинки та відносно великі пори, а також можна оцінити розмір, форму, взаємне розташування та кількісне співвідношення мінеральних агрегатів і пор.

Мікроструктуру другого порядку можна оцінити при 70-400-кратному збільшенні, щоб зрозуміти фактичну структуру частинок і сполук, розподіл кристалічних і скляних фаз в окремих агрегатах і їх розташування з урахуванням внутрішніх пор. Вторинна структура зазвичай є предметом класичного петрологічного аналізу за допомогою звичайного мікроскопа.

Третинна мікроструктура оцінюється при 500-1000-кратному збільшенні, яке враховує внутрішню структуру кристала, внутрішньокристалічну пористість, ступінь кристалографічного розладу, тріщини сколу, дислокації та інші дефекти всередині кристала. Можна оцінити такі явища, як утворення та розкладання твердого розчину, спікання, дисоціація, хімічні зміни, фазові зміни та старіння.

За структурою всі керамічні вироби можна розділити на два класи: груба кераміка і тонка кераміка.

Перший клас включає більшість будівельних матеріалів, промислові вогнетривкі матеріали, деякі види ізоляційних і фільтраційних матеріалів, а також абразивні матеріали. До другого класу відносяться більшість побутової кераміки (посуд), санітарно-технічні вироби, облицювальна та підлогова плитка, майже вся промислова кераміка, багато кислотостійких виробів, у тому числі фарфор для електротехніки, машинобудування та архітектури.

Загалом виділяють кілька характерних типів керамічних конструкцій.

- 1) монолітна спечена, в ідеалі з теоретичною щільністю, однофазна;
- 2) монолітна спечена зазвичай з невеликою закритою пористістю, багатофазна;
- 3) не повністю спечена з помітною пористістю, однофазна або багатофазна;
- 4) комірчаста, спечена або та, що не спіклася, однофазна або багатофазна; волокниста.

До першого типу відносяться, наприклад, керамічні вироби на основі тонкодисперсних порошоків, ущільнених за механізмом твердотільного спікання з чистих оксидів і деяких безкисневих сполук. Структура такої кераміки зазвичай характеризується обмеженою кількістю параметрів, а саме розміром і формою відносної щільності кристалів, оціненої з мікрофотографії полірованого зрізу.

До другого типу відносяться численні види кераміки, отримані з декількох видів сировини і ущільнені переважно за механізмом рідкофазного спікання. Крім показника густини визначають розмір і форму кристалів, відношення кристалічної фази до скла, показник заломлення.

До третього типу належать керамічні вироби, які важко спікаються через слабкий розвиток дифузійних процесів (деякі нітриди, карбіди та ін. сполуки ковалентного типу). Такий вид кераміки може бути однофазним і багатофазним. Щоб охарактеризувати його мікроструктуру, крім наведеної вище інформації про фазовий склад і щільність, часто потрібна більш повна оцінка пористої структури.

Четвертий тип включає пористу кераміку різної щільності, виготовлену різними методами. Залежно від способу спікання сировини цей вид продукції може бути:

- 1) пустотно-спечені, тобто ті, що мають порівняно великі зазвичай сферичні порожнечі, які утворені введенням газоутворювачів, і спечений каркас навколо газових осередків;
- 2) те саме, але з не спеченим каркасом, що містить численні пори звичайних розмірів.

1.2 Електричні властивості кераміки

Електрофізичні властивості кераміки тісно пов'язані зі складом і структурою кристалічних фаз, з яких складається цей вид керамік. У більшості випадків кристалічна фаза керамічних матеріалів характеризується переважно іонними зв'язками. Ковалентні зв'язки виражені лише певними класами сполук, насамперед деякими безкисневими сполуками. На відміну від металів, керамічні матеріали майже повністю не містять вільних електронів. Ці важливі електрофізичні властивості включають: електричний опір $\rho = 1/\sigma$, Ом·см (електропровідність σ , Ом⁻¹·см⁻¹); діелектричну проникність ϵ і температурний коефіцієнт цієї діелектричної проникності (ТК ϵ); діелектричні втрати (tg δ). Крім того, сегнетокераміка та п'єзокераміка, феромагнітна кераміка та конденсаторна кераміка також характеризуються низкою специфічних електрофізичних властивостей. А саме:

Питомий об'ємний і поверхневий опір ρ_v і ρ_s . Питомий об'ємний опір ρ_v [Ом·см] чисельно дорівнює опору куба з довжиною сторони 1 см, припускаючи, що струм протікає через дві протилежні поверхні [6]:

$$\rho_v = R_v \left(\frac{S}{n} \right), \quad (1)$$

де S – площа перетину, см²; n – товщина зразку, см.

Питомий поверхневий опір ρ_s [Ом], чисельно дорівнює опору квадрата за умови, що струм проходить крізь дві протилежні сторони квадрата (d, l) [6]:

$$\rho_s = R_s \left(\frac{d}{l} \right), \quad (2)$$

Електропровідність. Відповідно до зонної теорії провідності в твердих тілах електрони, розташовані у вільній зоні (зоні провідності), відокремлені від заповненої (валентної) зони (заборонених зон) рівнем заборонених енергетичних станів, можуть брати участь у процесі передачі струму. Перехід із валентної зони в зону провідності можливий, якщо електрони отримують енергію, більшу за ширину забороненої зони. Ширина забороненої зони загалом характеризує кількість носіїв струму, які можуть брати участь у провідності. У провідниках і

напівпровідниках ця провідність визначається в основному валентними електронами атомів. Електропровідність у діелектриках є результатом руху як іонів (носіїв заряду), так і електронів.

За електропровідністю всі матеріали ділять на три класи [6]:

- 1) діелектрики з опором при 20 °С більше 10^9 Ом*см;
- 2) напівпровідники з опором в межах 10^9 - 10^2 Ом*см;
- 3) провідники (як правило, метали) з опором менше 10^2 Ом*см.

Питома електропровідність виражається залежністю [6]:

$$\sigma = q * n * \mu, \quad (3)$$

де q – заряд носія; n – концентрація носіїв, см^{-3} ; μ – рухливість, $\text{см}^2/\text{с}\cdot\text{В}$.

Рухливість іонів при підвищенні температури збільшується. Концентрація і рухливість носіїв зарядів знаходяться в експоненціальній залежності від температури, то і провідність буде залежати від температури [6]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (4)$$

де σ_0 – передекспоненціальний множник, що дорівнює величині σ при T_∞ ; E_a – енергія активації носіїв зарядів; k – стала Больцмана; T – температура, К.

Відносну діелектричну проникність ϵ визначають як відношення зарядів на обкладинках конденсатора при заміні пластин з даного діелектрика на вакуум [6]:

$$\epsilon = \frac{Q_m}{Q_b}, \quad (4)$$

де Q_m – заряд конденсатора з пластиною з діелектрика; Q_b – заряд конденсатора з вакуумом. Зміна ємності конденсатора відбувається в результаті явища поляризації діелектрика. Кристалічна кераміка з оксидів з іонним зв'язком, а також стекла з незначним вмістом лужних оксидів мають іонну поляризацію, а керамічні діелектрики з перовскітовою структурою - електронну поляризацію.

За величиною ϵ діелектрики можуть бути розділені на три групи:

- 1) з низькою діелектричною проникністю, $\epsilon < 10$. До них відносять кераміку на основі чистих оксидів.

2) із середньою діелектричною проникністю $\varepsilon = 10\text{--}1000$. Це, наприклад, група титанатів.

3) з високою діелектричною проникністю, $\varepsilon > 1000$.

Температурний коефіцієнт діелектричної проникності ТК ε . При підвищенні температури значення ε у керамічних матеріалів змінюється. Температурна залежність ε виражається температурним коефіцієнтом діелектричної проникності ТК ε [6]:

$$TK_{\varepsilon} = \frac{d\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)}{dT}, \quad (5)$$

Тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$ (коефіцієнт втрат) є мірою діелектричних втрат і чисельно є енергією, яка розсіюється за один період при напрузі, що дорівнює одиниці. Діелектричні втрати пов'язані з поляризацією цих типів діелектриків, яка перетворює частину електричної енергії в теплову. Загальні втрати в іонному діелектрику (незалежно від його структури) визначаються сумою чотирьох компонентів [6]:

- 1) втрат провідності, які виявляються при звичайній температурі тільки при дуже низьких частотах ($10\text{--}10^2$ Гц);
- 2) дипольних релаксаційних втрат, пов'язаних з тепловою іонною поляризацією;
- 3) деформаційних втрат, наявних при звичайній температурі, починаючи від 10^7 Гц із максимумом в області $10^{12}\text{--}10^{13}$ Гц;
- 4) резонансних втрат, обумовлених коливаннями іонів сітки, які роблять внесок при звичайній температурі тільки в області надвисоких частот ($10^9\text{--}10^{10}$ Гц) з максимумом при $10^{12}\text{--}10^{13}$ Гц.

Потужність при нагріві визначається як [6]:

$$P = U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta, \quad (6)$$

де U – напруга, ω – кутова частота, C – ємність.

Тангенс кута діелектричних втрат визначається за формулою [6]:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (7)$$

де ϵ' і ϵ'' – дійсна і уявна діелектрична проникність відповідно.

Електрична міцність визначає здатність діелектрика витримувати без руйнування і втрати ізоляційних властивостей вплив електричного поля високої напруги. При досягненні граничного значення сили поля виникає руйнування діелектрика це явище називають пробоем. Розрізняють два основних види пробію: електричний і тепловий. Електричний пробій відповідає стану, при якому під впливом поля порушуються пружні зв'язки між частками і виникає лавиноподібний потік електронів, який приводить до руйнування діелектрика. Тепловий пробій пов'язаний з місцевим нагріванням, що відбувається в результаті тривалої дії електричного поля. Встановлено також, що на електричну міцність впливає розмірний фактор.

1.3 Поняття діелектричного відгуку речовини на дію електричного поля.

Діелектричний відгук речовини відображає її здатність реагувати на дію електричного поля. Під впливом зовнішнього електричного поля атоми та молекули в речовині зсуваються зі своїх рівноважних положень, що призводить до зміни внутрішньої енергії та напруженості електричного поля всередині речовини. Цей ефект описується діелектричною проникністю, яка є мірою здатності речовини відтягувати електричні заряди під впливом електричного поля.

Коли зовнішнє електричне поле припиняє діяти, атоми та молекули повертаються до своїх початкових положень, і речовина повертається до свого рівноважного стану. Діелектричний відгук може бути виміряний шляхом вимірювання діелектричної проникності речовини відносно вакууму або іншої діелектричної речовини.

Оскільки жодне матеріальне середовище не може миттєво реагувати на зміни поля, існує затримка між поляризацією і полем. Зручно визначати часовий відгук на поле зі ступінчастою функцією струму, [7]:

$$i(t) = \frac{dP}{dt} = \varepsilon_0 E_0 f(t), \quad (8)$$

де $f(t)$ - функція діелектричного відгуку, $E(t) = 0$ для $t < 0$, $E(t) = E_0$, для $t > 0$. "Вакуумний відгук" представляється як δ -функція при $t = 0$, але він не може бути визначений експериментально. Відгук поляризації на довільно змінний у часі сигнал $E(t)$ описується інтегралом згортки [7]

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau, \quad (9)$$

що свідчить про те, що система зберігає "пам'ять" про минулі збудження. У гармонічно змінному з частотою $\omega = 2\pi f$ полі, перетворення Фур'є рівняння (9) дає частотну залежність поляризації [7]

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega), \quad (10)$$

де $P(\omega)$ та $E(\omega)$ - компоненти Фур'є $P(t)$ та $E(t)$ відповідно, а $\chi(\omega)$ - комплексне перетворення Фур'є $f(t)$ [7]

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt, \quad (11)$$

Дійсний компонент χ' дає компонент поляризації у фазі з полем, а уявний компонент, відомий як діелектричні втрати, дає квадратурний компонент. У полі з піковою амплітудою E_0 енергія, що втрачається на один радіан, дорівнює $\varepsilon_0 \chi''(\omega) E_0^2 / 2$, а потужність, що втрачається, - $\sigma(\omega) E_0^2 / 2$, і це визначає провідність змінного струму [7]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 + \varepsilon_0 \omega \chi''(\omega), \quad (12)$$

що показує зв'язок між провідністю змінного струму і діелектричними втратами, причому провідність постійного струму, σ_0 , включена. Рівняння (11) показує, що $\chi'(\omega)$ і $\chi''(\omega)$ взаємопов'язані і є, по суті, перетвореннями Гільберта одне одного, відомими в цьому контексті як співвідношення Крамерса-Кроніга, які справедливі в найзагальніших умовах, за умови лише лінійності відгуку. Звідси

впливає, що будь-яка з трьох функцій $\chi'(\omega)$, $\chi''(\omega)$ і $f(t)$ повністю визначає відгук системи, а дві інші можуть бути виведені з неї.

1.3.1 Механізми поляризації

З кількох можливих механізмів поляризації індуковані атомарні, або електронні, а також іонні поляризації кристалічної решітки реагують настільки швидко, що є фактично миттєвими нижче ГГц частот, вносячи суто реальний внесок у питому електричну проникність. Постійні молекулярні диполі, іонні дефекти дипольного типу (пари вакансія-міжвузля), а також повільно рухомі стрибаючі носії заряду електронної або іонної природи дають набагато повільніші реакції, так що діелектричну проникність середовища, що містить деякі або всі з них, можна записати у вигляді [7]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{0\alpha} \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\omega)$$

де індекс α позначає різні механізми, а χ_{α} є комплексними в сенсі рівняння (11).

1.3.2 Дипольні реакції

Класичний випадок діелектричної реакції - це коли набір ідентичних невзаємодіючих диполів вільно обертається проти деякого в'язкого опору в рідиноподібному середовищі (оригінальна модель Дебая) або "стрибає" при тепловому збудженні між двома переважними орієнтаціями, розділеними потенціальним бар'єром - ситуація, яка частіше зустрічається в твердих тілах. Сприйнятливості Дебая описується виразом [7]

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (13)$$

де час релаксації τ , як правило, є термічно активованим і частота піку втрат змінюється з температурою як

$$\omega_p = \frac{1}{\tau} = \omega_0 e^{\frac{W}{kT}}, \quad (14)$$

де ω_0 - деяка частота "спроби стрибка", а W - енергія активації. Пік втрат, заданий другим членом у рівнянні (13), симетричний за шкалою $\log \omega$ і має ширину на половині висоти 1,144 декади

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{якщо } n < 1, \quad (15)$$

або суперпозицією двох таких функцій, причому більш високочастотна складова має значення n ближче до одиниці. Експоненти слабо залежать від температури, зменшуючись зі збільшенням температури.

1.3.3 Поляризація носіїв заряду

Носії заряду рухаються шляхом переривчастих стрибкоподібних рухів між локалізованими ділянками - це можуть бути електрони, полярони або різні іони. Електрони або полярони зазвичай перескакують між ділянками, випадково розподіленими в просторі та за енергією, але експериментально розрізнити їх майже неможливо. Провідність постійного струму визначається найскладнішими перескоками на шляхах просочування між двома електродами, а провідність змінного струму, як вважають, виникає внаслідок більш обмежених переміщень, причому двоцентрові перескоки, як кажуть, становлять високочастотну межу. На противагу цьому, іони, як правило, рухаються на значно менші, найближчі сусідні відстані, і тому особливо цікаво відзначити, що ні величина змінної провідності, ні енергія її активації, ні, зокрема, її частотна залежність не можуть слугувати надійними орієнтирами для визначення природи домінуючого носія, відповідального за поляризацію.

Частотна залежність електропровідності всіх цих дуже різних матеріалів може бути представлена виразом [7]

$$\sigma(\omega) \propto \omega^n \quad n \leq 1, \quad (16)$$

1.4 Механізми електропровідності в кераміці.

Механізм, пов'язаний з процесом провідності, можна зрозуміти з природи значень показника частоти n (див. рівняння (16)). Якщо значення n збільшується зі зростанням температури, це свідчить про те, що носії заряду дотримуються механізму провідності типу тунелювання малих поляронів. Інший механізм провідності, пов'язаний з перекриваючим тунелюванням великих поляронів, реалізується, якщо показник частоти n зменшується до мінімального значення при певній температурі, а потім починає зростати зі зростанням температури. У квантово-механічному механізмі тунелювання провідності показник n майже дорівнює 0,8 і незначно зростає зі зростанням температури або не залежить від температури. Якщо n зменшується зі зростанням температури, процес провідності відбувається за моделлю бар'єрних стрибків.

Носіями заряду, тобто суб'єктами процесу провідності в кераміці можуть бути як електрони, так і іони. Впливає на провідність стан системи дефектів – як точкових, так і протяжних. Так, границі між кристалічними зернами можуть бути місцем збільшеної провідності. Дефекти та домішки на інтерфейсі між зернами можуть створювати додаткові шляхи для руху носіїв заряду.

2. МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Метод імпедансної спектроскопії

Імпедансна спектроскопія (ІС) - це метод вивчення електричних властивостей складних систем, який полягає в дослідженні співвідношення двох величин, що гармонійно змінюються з частотою. Одна з величин, що змінюється, зазвичай називається вхідною величиною або збудженням, а інша - вихідною величиною або відгуком. У термодинамічній системі з незворотними процесами вхідні величини переважно ототожнюються з узагальненими термодинамічними силами, а вихідні величини - з оберненою залежністю термодинамічного потоку, потоком Онзагера.

Сила змінного струму визначається при заданій напрузі U не тільки опором R , який цей контур має при постійному струмі, але і наявністю в цьому контурі конденсаторів C або котушок індуктивності L . Іншими словами, один і той же контур буде мати різний опір для постійного і змінного струму. Опір, який цей контур чинить постійному струму, називається активним. Опір, який чинить ємність або індуктивність змінному струму, називається реактивним (відповідно, ємнісним або індуктивним). Повний опір кола змінному струму, що позначається Z , у випадку, коли коло містить реактивний і активний опір, складається з цих величин, але, строго кажучи, не дорівнює простій сумі цих опорів. Кількісною характеристикою лінійних кіл змінного струму є комплексний опір (імпеданс), який визначає відношення електричної системи до збудрюючого впливу. У цьому випадку інтерфейс електродно-електричної системи за своїми електрохімічними властивостями в даний момент часу еквівалентний електричному ланцюгу що складається з низки опорів і конденсаторів, з'єднаних певним чином.

Для синусоїдального змінного струму співвідношення гармонічних сигналів можна записати наступним чином [8]:

$$U = U_0 \sin(\omega t + \varphi) = U_0(\sin(\omega t)\cos(\varphi) + \sin(\varphi)\cos(\omega t)) =$$

$$U_0 \cos(\varphi) \sin(\omega t) + U_0 \sin(\varphi) \cos(\omega t) \quad (17)$$

$$\frac{U}{I} = (U_0 \cos(\varphi) \sin(\omega t) + (U_0 \sin(\varphi) \cos(\omega t))) \frac{1}{I_0 \sin(\omega t)} =$$

$$= \frac{U_0}{I_0} \cos(\varphi) + \frac{\frac{U_0}{I_0} \sin(\varphi) \cos(\omega t)}{\sin(\omega t)} =$$

$$= \frac{U_0}{I_0} \cos(\varphi) + \frac{U_0}{I_0} \sin(\varphi) \operatorname{ctg}(\omega t) \quad (18)$$

Нехай U_0/I_0 позначимо як Z_0 (постійне для даного значення амплітуди), а U/I як Z (яке залежить від частоти). Тоді $Z = Z_0 \cos(\varphi) + Z_0 \sin(\varphi) \operatorname{ctg}(\omega t)$. Це значення Z є загальним опором системи ; через яку протікає змінний струм, вимірюється в Омах і також відоме як імпеданс. Імпеданс є комплексною величиною.

Величина, обернена до імпедансу, - це адмітанс (комплексна провідність) $Y = 1/Z$. Оскільки імпеданс Z дорівнює відношенню напруги до струму, ми також можемо записати імпеданс як комплексне число: $Z' = Z' - jZ''$, де $Z' = Z' = Z_0 \cos(\varphi)$ - незалежна від частоти дійсна частина, а $Z'' = Z_0 \sin(\varphi)$ - залежна від частоти уявна частина імпедансу. Адмітанс Y має той самий (але протилежний за знаком) фазовий кут, що й величина $1/Z$, тому $Y = 1/Z_0 e^{-j\omega t}$.

Таблиця 1. Основні співвідношення [9]

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε

2.2 Методи представлення імпедансу.

Досліджувану електричну систему та процеси, що в ній відбуваються, можна охарактеризувати за допомогою комплексних величин, таких як

- імпеданс (комплексний опір), $Z = Z' - jZ''$;
- адмітанс (комплексна провідність) $Y = 1/Z = Y' - jY''$;
- модуль діелектричного відгуку $M = 1/\varepsilon = M' - jM''$;
- діелектрична проникність $\varepsilon = M - 1 = Y/(j\omega C_0) = \varepsilon' + j\varepsilon''$.

Основні співвідношення між цими величинами представлені в Таблиці 1. Ці властивості використовуються для опису діелектричних матеріалів і процесів, пов'язаних з переорієнтацією та релаксацією диполів.

Графік уявної частини імпедансу, $\text{Im}Z(j\omega)$ або $-\text{Im}Z(j\omega)$, проти дійсної частини імпедансу, $\text{Re}Z(j\omega)$, відомий як діаграма Найквіста (див. Рис.1). Діаграма Найквіста - це комплексна омічна площина з дійсною частиною Z' , відкладеною на осі x, і уявною частиною Z'' імпедансу, відкладеною на осі y. Як згадувалося вище, коли імпеданс виражається комплексом $Z = Z' - j Z''$, $Z' = Z_0 \cos(\varphi)$, $Z'' = Z_0 \sin(\varphi)$. При цьому частота є неявним параметром.

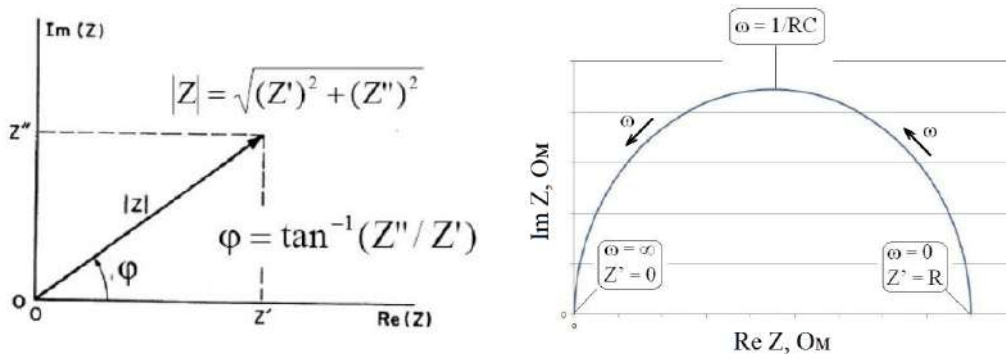


Рис. 1 Уявна площина та приклад діаграми Найквіста [10]

2.3 Врахування не ідеальності імпедансної характеристики.

Насправді, різні діелектричні внески з різних ділянок твердотілого зразка навряд чи коли-небудь є ідеальними і, отже, експериментальні дані ІС не можуть

завичай бути змодельовані за допомогою ідеальних RC -елементів. Щоб врахувати неідеальність діелектричного відгуку, ідеальні конденсатори в еквівалентній схемі часто замінюють елементами постійної фази. Кут зсуву фаз (фазовий кут) і комплексний імпеданс Z_{CPE}^* показані на Рис. 2, де C_{CPE} - це питома ємність елемента постійної фази. Ємність наведена в модифікованих одиницях [Фарад-сⁿ-1] і може бути перетворена в реальну ємність, подану в [Фарадах], за допомогою стандартного перетворення.

Критичний показник степені n , визначений на малюнку, має типові значення від 0,6 до 1. Для випадку ідеального конденсатора, для ідеальної діелектричної релаксації, $n = 1$. У неідеальній еквівалентній схемі, що містить елемент постійної фази, зменшення значень n вказує на розширення розподілу часу діелектричної релаксації або часових констант τ по всьому зразку. В ідеальному RC -елементі $\tau = RC$. Точну форму розподілу τ складно визначити з даних, а показник степені n є напівемпіричним параметром.

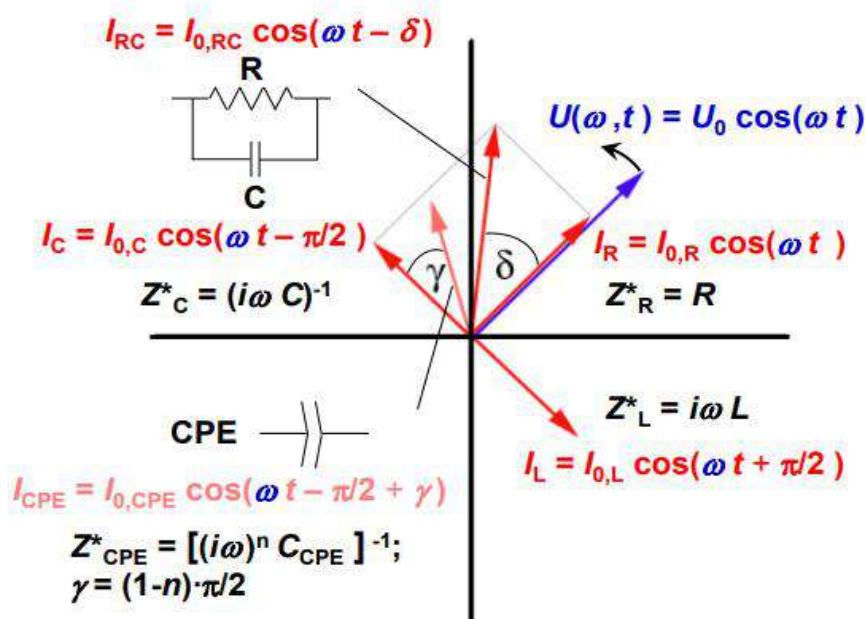


Рис. 2 Імпедансна характеристика стандартних компонентів схеми на фазовій діаграмі: прикладена напруга збудження $U(\omega, t)$, струмова характеристика I_R від ідеального резистора, I_C від ідеального конденсатора, I_{RC} від ідеального паралельного резисторно-конденсаторного (RC) елемента зі зсувом фаз δ , I_L від ідеальної котушки індуктивності та I_{CPE} від елемента постійної фази для неідеального конденсатора з незалежним від частоти фазовим зсувом γ відносно I_C [10]

2.4 Способи вимірювання імпедансу.

Наразі існує багато способів вимірювання імпедансу, кожен з яких має свої переваги та недоліки. Вибір залежить від конкретних умов і вимог до вимірювання, зокрема від частотної області, діапазону вимірювання, точності вимірювання і простоти проведення експерименту. Найбільш поширені : міст Уїтстона, резонансний метод, метод мережевого аналізу, метод автобалансувального мосту та I-V та RF I-V методи.

2.5 Імпеданс структурних елементів

Коли ланцюг містить лише резистор, див. рисунок 3а, рівняння імпедансу має вигляд $Z = R + j0$. Дійсна частина дорівнює R , тоді як уявна частина дорівнює нулю. В результаті на діаграмі Найквіста з'являється одна точка, що лежить на дійсній осі. Значення імпедансу на всіх частотах збудження абсолютно однакові і дорівнюють значенню опору резистора (в цьому прикладі $R_1 = 1$ кОм). В результаті на графіку, який відображає діаграму Боде, з'являється пряма лінія, яка перетинає ліву вісь в точці $|Z| = R_1$, як

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \sqrt{R_1^2 + 0} = R_1 \quad (19)$$

в той час як графік фазового кута Боде показує пряму лінію, яка перетинає праву вісь при $\varphi = 0^\circ$, через резистор, криві напруги і струму "синфазні".

Коли контур містить лише конденсатор, рисунок 3б, рівняння імпедансу має вигляд $Z = 0 + 1/j\omega C = 0 - j(1/\omega C)$. Дійсна частина дорівнює нулю, тоді як уявна частина обернено пропорційна ємності і частоті. В результаті графік Найквіста показує пряму лінію, що лежить на осі у (дійсний імпеданс дорівнює нулю).

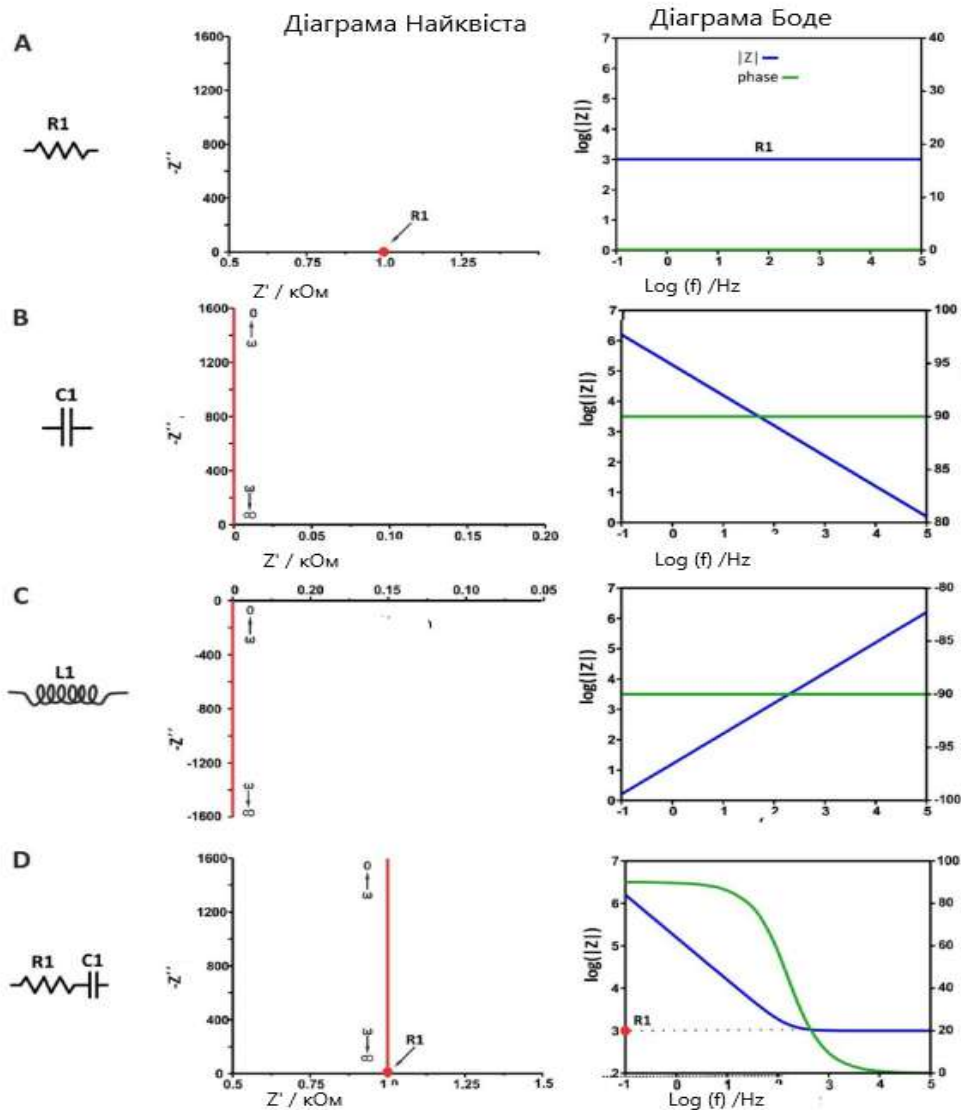


Рис. 3 Приклади діаграм Найквіста та Бode для різних елементів електричних ланцюгів. [11]

Значення, близькі до нуля, відповідають високим частотам, тоді як на нижчих частотах значення імпедансу вищі. Діаграма Бode показує пряму лінію з нахилом -1, тоді як графік кута зсуву фаз показує пряму лінію, яка перетинає праву вісь під кутом $\varphi = -90^\circ$, оскільки відповідно до рисунка 3в, через конденсатор форми хвиль напруги і струму "зсунуті" на $\pi/2$. Зауважимо, що в реальних системах фаза між напругою і струмом через "ємнісний" елемент, як правило, менша за $\pi/2$. У цьому випадку імпедансні дані можуть бути адекватно змодельовані лише тоді, коли замість ідеального конденсатора (C) використовується так званий елемент з постійною фазою .

Коли контур містить лише котушку індуктивності, рисунок 3с, рівняння імпедансу має вигляд $Z = 0 + j\omega L$. Дійсна частина дорівнює нулю, а уявна частина пропорційна індуктивності котушки і частоті. В результаті на графіку Найквіста пряма лінія лежить на осі у, нижче дійсної осі, оскільки в цьому випадку різниця фаз між напругою і струмом становить $\varphi = 90^\circ$. Значення, близькі до нуля, відповідають низьким частотам, в той час як на більш високих частотах значення імпедансу стають вищими. Графік амплітуди Боде показує пряму лінію, паралельну осі частот. При всіх вимірюваннях різниця фаз становить 90°

Коли ланцюг містить послідовно з'єднані резистор і конденсатор, рисунок 3д, рівняння імпедансу має вигляд:

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{1}{j\omega C_1} = R_1 - j\frac{1}{\omega C_1} \quad (20)$$

У цьому випадку дійсна частина дорівнює $Z' = R_1$, а уявна - $Z'' = 1/\omega C_1$. Зауважимо, що графік Найквіста є комбінацією графіків Найквіста, описаних вище, коли коло містить лише резистор, рис. 3а, або лише конденсатор, рис. 3б.

Графік амплітуд Боде показує на високих частотах пряму лінію, паралельну осі х, продовження якої перетинає вісь модуля імпедансу в точці $|Z| = R_1$ (тобто у відгуку домінує опір і, таким чином, він не залежить від частоти). На нижчих частотах уявна частина збільшується, на певній частоті $\omega = 1/R_1 C$ дорівнює дійсній частині, тоді як на ще нижчих частотах у відгуку домінує уявна частина. Цей перехід показаний на фазовій діаграмі Боде як S-подібна крива, що вирівнюється на високих частотах при $\varphi = 0$ і на дуже низьких частотах при $\varphi = -90^\circ$.

3. ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІКИ $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

3.1 Підготовка та характеристика зразків

Досліджувана в роботі кераміка $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ відноситься до родини ванадатів лужних та лужноземельних металів, таких як $\text{A}_3\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (A: Ca, Sr, Ba) та $\text{A}_2\text{BM}_2\text{C}_3\text{Z}_{12}$ (B: Li, Na, K, Cs), де M – іони двовалентних металів. Зразок $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ готували з використанням стехіометричних співвідношень CaO, NiO (99.99%, Sigma-Aldrich) і V_2O_5 (99%, Prolabo). CaO, що використовувався в реакції, був отриманий з CaCO_3 (99%, Prolabo), нагрітого на повітрі при 900°C протягом декількох днів. Зразок вагою 5 г готували зі стехіометричної суміші порошків компонентів, які витримували на повітрі при 900°C протягом ночі в глиноземному тиглі. Після подрібнення $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ нагрівали при 1000°C протягом 16 годин.

Морфологію та склад зразків досліджували методом растрової електронної мікроскопії на електронному мікроскопі Tescan Mira 3 LMU, включаючи енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію на приладі Oxford Instruments X-Max 80 mm^2 SDD. Вимірювані зразки були покриті вольфрамом (25 нм) методом напилення за допомогою прецизійної системи нанесення покриттів GATAN 682, щоб уникнути заряджання ізолятора під час дослідження.

Дифракційні вимірювання порошків при кімнатній температурі проводили на дифрактометрі X'Pert Pro Alpha1 (Philips, тепер Malvern Panalytical) з геометрією Брегга-Брентано (випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$, довжина хвилі 1.540598 \AA), що працює в режимі безперервного сканування, оснащеному стрічковим детектором. Дані порошкової рентгенівської дифракції збирали в діапазоні 9° - $159.2^\circ(2\theta)$ і реєстрували з кроком 0.0167° .

Для дослідження електричних процесів, що відбуваються в керамічній структурі під дією змінного сигналу, було застосовано комплексний метод імпедансної спектроскопії. Діелектричні властивості кераміки $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

досліджували за допомогою широкосмугового діелектричного спектрометра Novocontrol GmbH Concept 40, обладнаного Quatro Cryosystem в діапазоні частот $10^{-1} \div 10^6$ Гц та в діапазоні температур $-50^\circ\text{C} \div 250^\circ\text{C}$ (з кроком 10°C). Вимірний комплексний імпеданс (Z^*) $Z^* = Z'(\omega) + iZ''$ може бути перетворений в комплексну діелектричну функцію (ϵ^*) $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$; де: Z' , ϵ' та Z'' , ϵ'' - дійсна та уявна частини відповідно.

Зразки для електричних вимірювань були підготовлені у вигляді структури метал/ізолятор/метал. Для формування гранул порошок $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ пресували під навантаженням близько 6 тонн протягом 10 хвилин. Для забезпечення хорошого контакту між зразком і зовнішніми електродами під час електричних досліджень на обидві сторони гранули наносили срібну пасту.

3.1.1 Електронна мікроскопія

Детальне зображення з високою роздільною здатністю та елементна інформація про досліджувані зразки були отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії та методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Типове електронне зображення досліджуваних зразків при збільшенні $1140\times$ показано на Рис. 4. Видно, що зерна чітко ідентифіковані і добре з'єднані у великі кластери з пустотами між ними. Морфологія зерен була правильної форми, але виявилася неоднорідною за розміром. Середній розмір зерен становить близько 4 мкм.

Спостережувані енергодисперсні рентгенівські спектри містили піки складових елементів і вольфраму, отриманого в результаті напилення. На основі даних було проведено спрощене (без кисню) кількісне визначення відсоткового співвідношення мас катіонів. А саме: Ca - 30,82 %, Ni - 29,67 %, V - 39,51 %. Розбіжності з очікуваними значеннями для Ca (33,33 %) і V (39,99 %) знаходяться в межах експериментальної похибки, а також вказано на деякий надлишок Ni (26,68 %) у досліджуваних зразках.

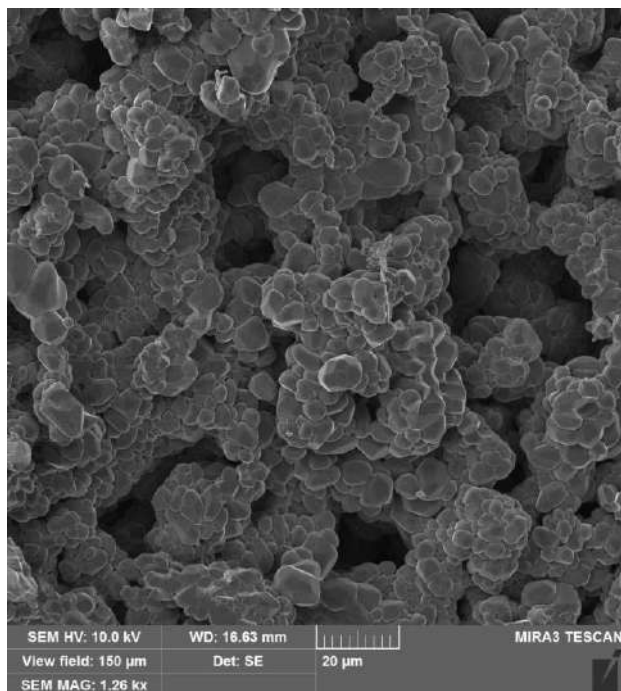


Рис. 4 Зображення $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, отримане методом растрової електронної мікроскопії

3.1.2. Рентгенівська дифракція

Методом Рітвельда для порошкових рентгенограм підтверджено утворення структури типу кубічного гранату (просторова група $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$). Однак було помічено сліди $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Згідно з остаточним уточненням для $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, параметр елементарної комірки становить $12.37049(3) \text{ \AA}$. В усьому діапазоні уточнення показують добру відповідність між експериментальними і теоретичними моделями для обох зразків (рис. 5). Уточнені структурні параметри були використані для створення тривимірної візуалізації поліедричної мережі $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, як показано на вставці до рисунка 5. У цій мережі нікель і ванадій координуються з киснем в октаедричній і тетраедричній геометрії, відповідно, тоді як атом кальцію оточений вісьмома атомами кисню, утворюючи додекаедр.

Теоретичну густину $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ розраховано за даними рентгенівського фазового аналізу:

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A} \quad (21)$$

де M - молекулярна маса номінального зразка гранату, Z - кількість атомів, пов'язаних з елементарною коміркою ($Z = 4$), V - об'єм елементарної комірки і N_A - число Авогадро (6.022×10^{23} моль⁻¹). Теоретична густина становить $\rho_t = 3,947$ г/см³. Експериментальна густина зразка ($\rho = 2,972$ г/см³) була оцінена на основі зовнішніх розмірів і маси гранули. Відносна щільність (75%) пелет була оцінена шляхом порівняння з теоретичним значенням.

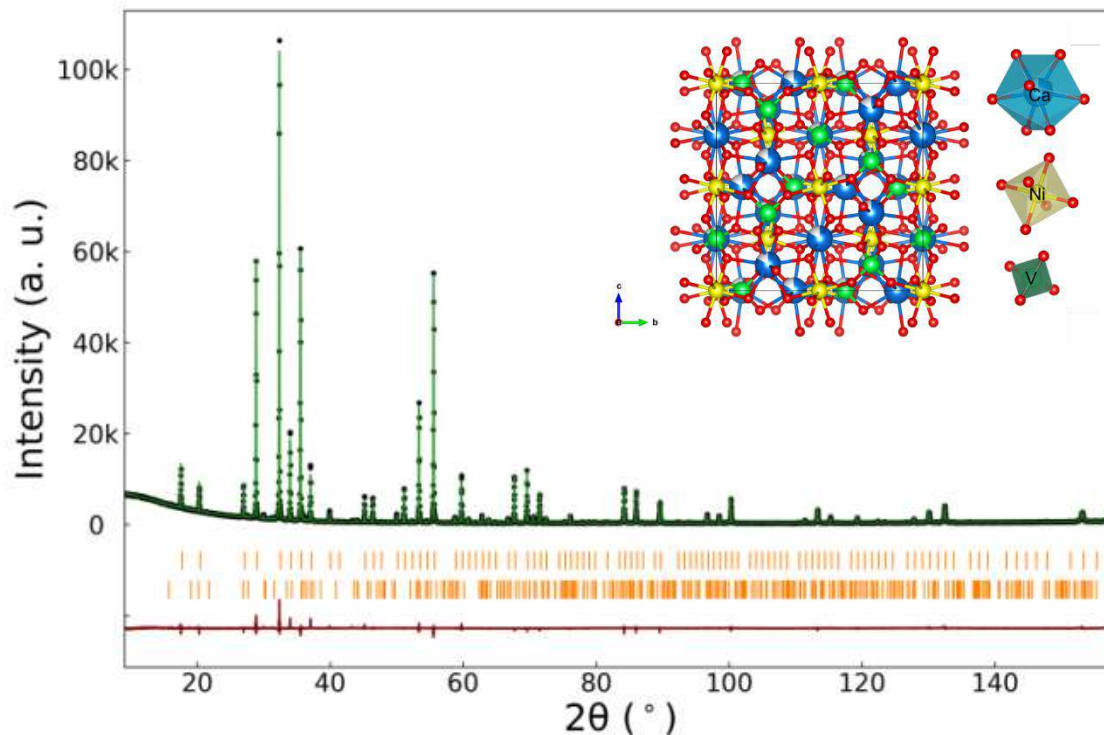


Рис. 5 Уточнення структури $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Чорні кола представляють експериментально спостережуваний рентгенівський дифракційний профіль відповідних зразків, тоді як суцільна зелена лінія відповідає теоретично розрахованому рентгенівському дифракційному профілю, а відхилення теоретичних даних від експериментальних значень показано червоною лінією внизу. Помаранчеві вертикальні смуги представляють бреггівські позиції (верхня: $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ - основна фаза і нижня: $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ - мінорна фаза). Вставка: кристалічна структура $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

3.2 Дослідження частотних залежностей імпедансу.

За допомогою спектроскопії змінного імпедансу досліджено провідність гранатів типу $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ в інтервалі температур 100...250°C. Імпеданс розраховувався як функція частоти вхідного сигналу, а вихідна характеристика має вигляд набору півкіл, що представляють електричні явища, зумовлені зерновими, зернограничними та міжфазними явищами.

Еквівалентна схема, за допомогою якої промодельовані діаграми Найквіста, представлена на Рис.6.

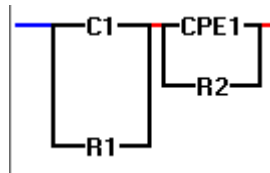


Рис 6 Схема еквівалентного електричного ланцюга, який описує діаграми Найквіста

Ця схема описує послідовне з'єднання двох паралельних RC-ланцюгів, де один з них включає елемент постійної фази замість ідеального конденсатора. Така модель добре підходить для керамічних матеріалів із неоднорідною структурою, де проявляється неідеальна ємність (наприклад, через межі зерен або поверхневі ефекти). Параметри еквівалентних схем представлені в Таблиці 2 і Таблиці 3.

Таблица 2

	t=100 С	похибка %	t=150 С	похибка %	t=170 С	похибка %	t=190 С	похибка %
C1	5,23E-12	0,341	4,47E-11	2,0315	8,21E-12	6,073	8,74E-12	4,983
R1	2,00E+12	4,016	1,03E+10	3,755	7,07E+08	1,549	1,17E+08	1,444
R2	6,33E+11	4,543	2,17E+10	0,60158	1,11E+09	1,701	1,70E+08	1,408
CPE1 (P1)	1,05E-11	0,555	7,46E-12	0,72243	6,53E-11	3,209	1,52E-10	3,763
CPE1 (n1)	0,9589	0,106	0,88289	0,27733	0,71907	1,029	0,66479	0,933

Таблица 3

	t=200 С	похибка %	t=210 С	похибка %	t=230 С	похибка %	t=250 С	похибка %
C1	9,40E-12	2,673	8,91E-12	7,491	6,01E-12	4,02	7,02E-12	4,28
R1	3,44E+07	2,630	2,04E+07	1,875	2,67E+06	5,50	5,64E+05	4,99
R2	4,85E+07	2,241	3,22E+07	1,461	6,73E+06	2,92	1,71E+06	2,08
CPE1 (P1)	1,90E-10	3,469	1,55E-10	5,207	2,95E-11	4,60	3,11E-11	3,56
CPE1 (n1)	0,69404	0,575	0,71446	0,920	0,91348	0,35	0,90382	0,27

Більш високочастотна напівкругла дуга, як правило, представляє об'ємний внесок, а проміжна або низькочастотна напівкругла дуга представляє зернограничний або перехідний процес. На Рис.7 та 8 показано експериментальні та підігнані графіки Найквіста (Z'' vs Z') для досліджуваних зразків в діапазоні частот від 0,1 Гц до 10 МГц для 100-250°C.

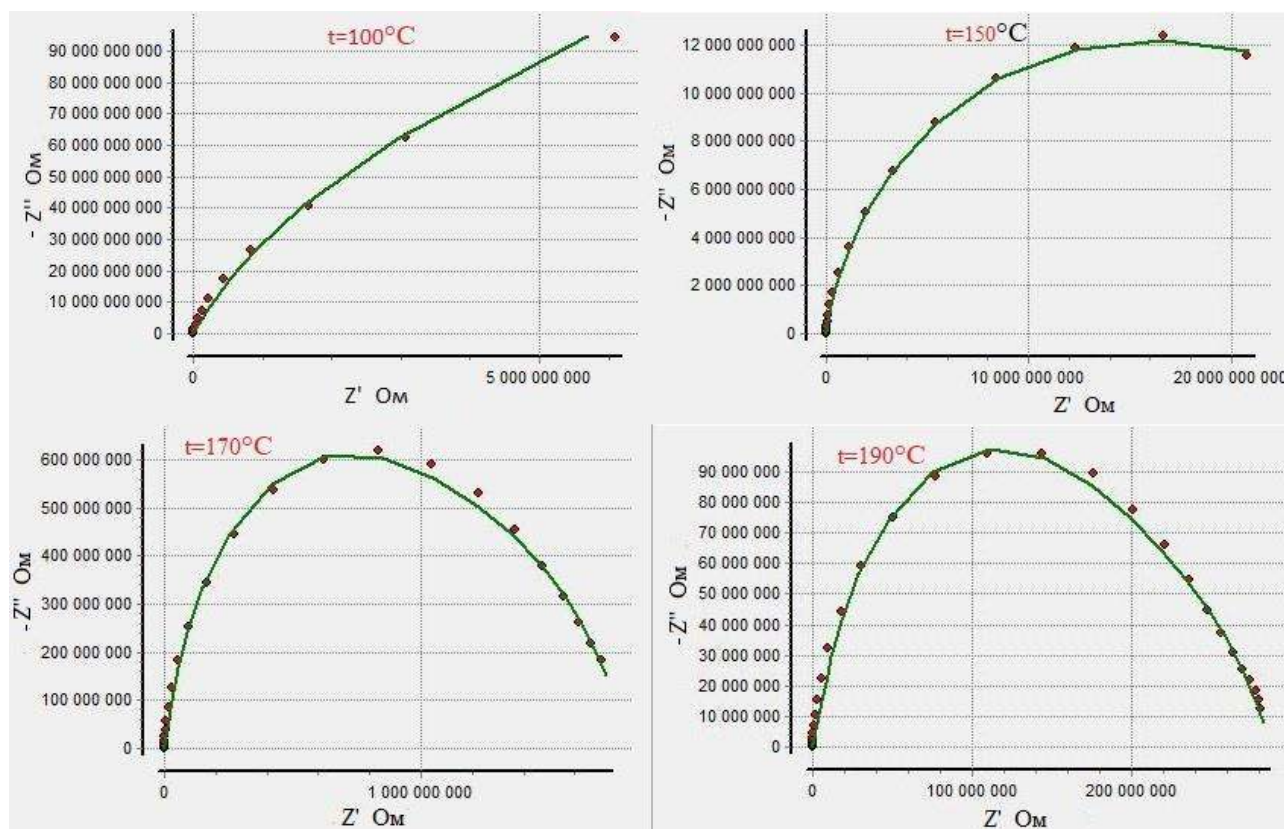


Рис 7 Діаграми Найквіста структури $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, отримані при температурах 100°C, 150°C, 170°C, 190°C

Імпедансні діаграми Найквіста мають форму слабо спотвореного півкола, починаючи з 170 °C, що вказує на те, що перенесення заряду протікає в неоднорідному шарі зі скінченною товщиною, в кожній точці якого дотримується закон Фіка.

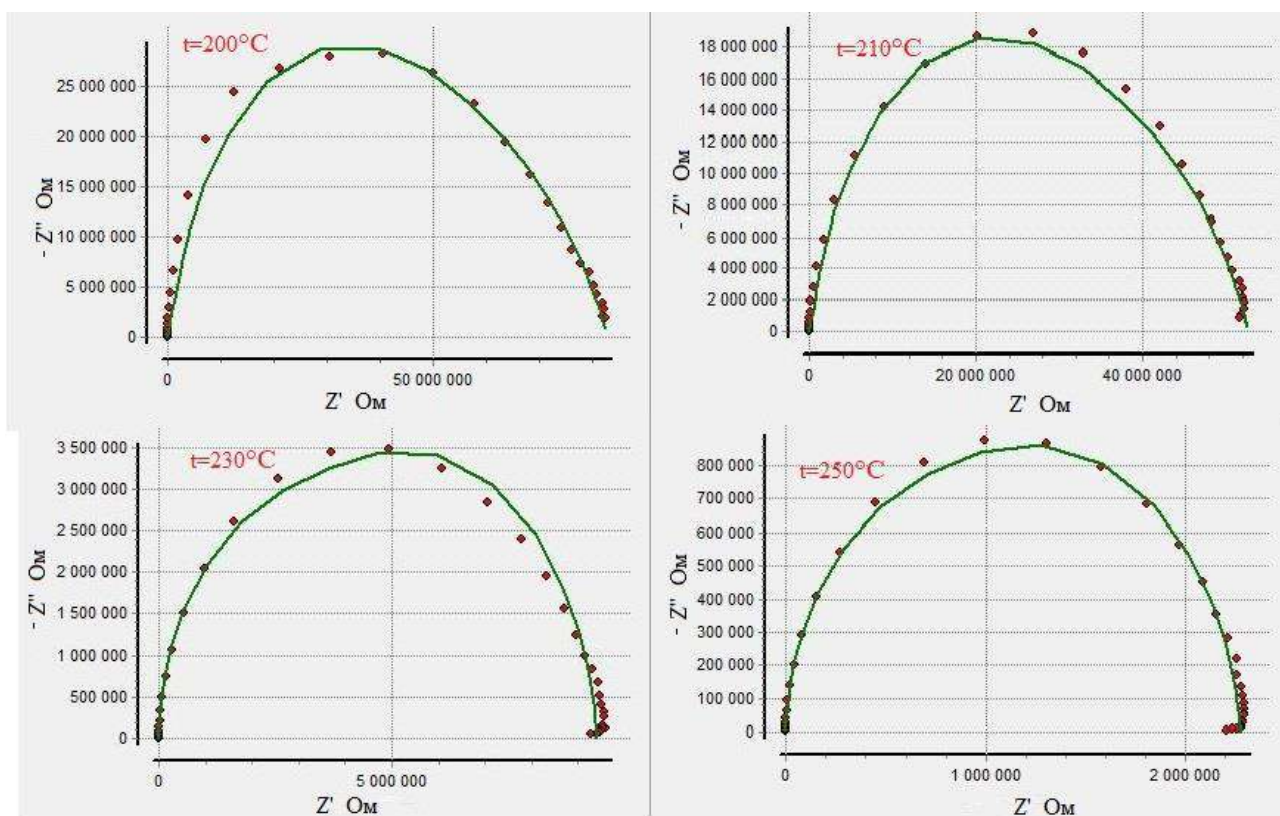


Рис 8 Діаграми Найквіста структури $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, отримані при температурах 200°C , 210°C , 230°C , 250°C

Частотні залежності імпедансу (діаграми Бode) показані на Рис. 9. Загалом, загальний імпеданс зменшується зі збільшенням частоти. Це свідчить про те, що на низьких частотах переважає резистивний характер зразка, а на високих частотах - ємнісні властивості. Зі збільшенням температури загальний імпеданс зменшується, але початок його стрімкого падіння зміщується до позначки 1000 Гц.

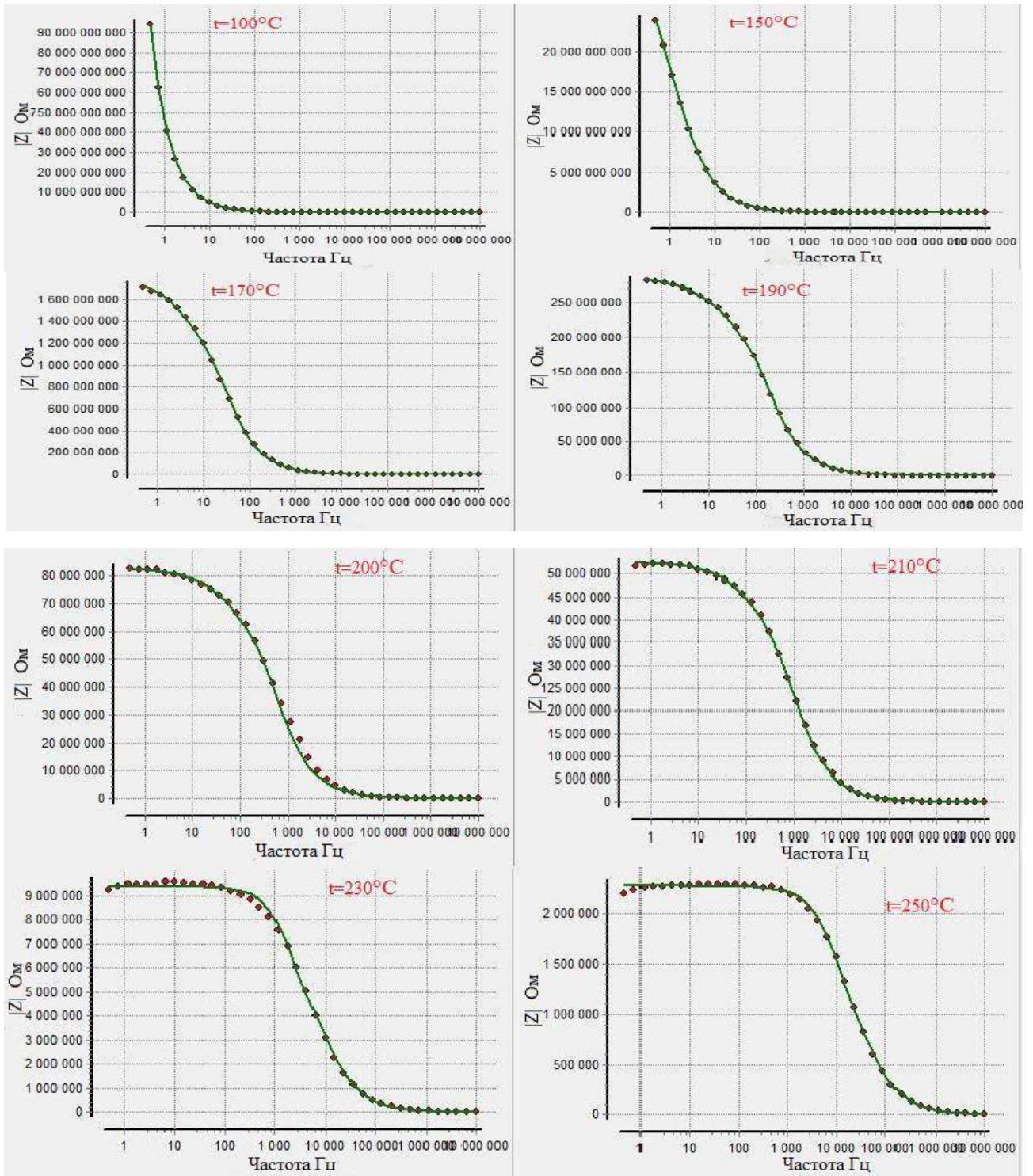


Рис 9 Частотні залежності імпедансу (діаграми Боде) при різних температурах

3.3 Визначення механізму електропровідності

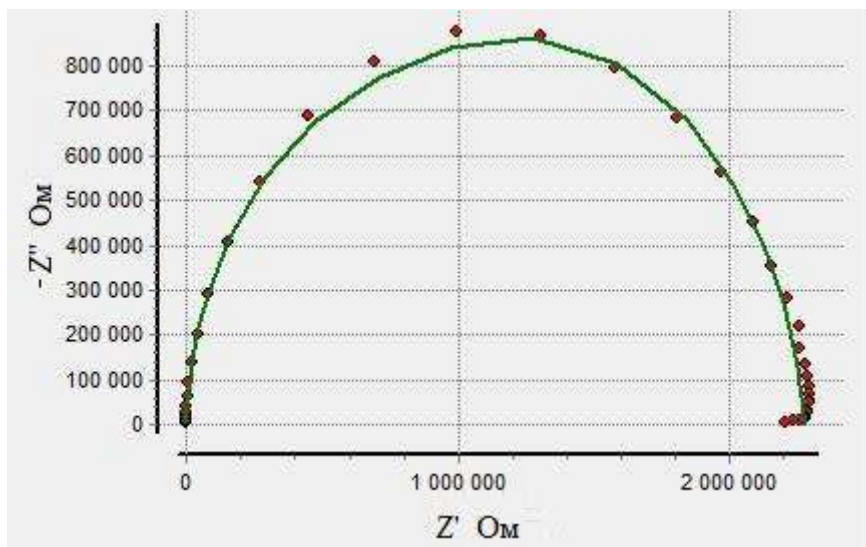


Рис 10 Діаграма Найквіста

Це класична напівколова діаграма Найквіста, яка характерна для електричних ланцюгів типу RC (резистор-паралельно-конденсатор). Така форма відповідає одному доміантному релаксаційному процесу. Напівколо добре окреслене, але злегка асиметричне — це свідчить про неідеальний релаксаційний процес, характерний для керамічних матеріалів з неоднорідною мікроструктурою.

Вершина напівкола ($\sim 800\,000 \text{ Ом}$) відповідає максимальній реактивній (уявній) складовій імпедансу. Це точка релаксаційної частоти.

Права точка перетину з віссю $\text{Re}Z$ ($\approx 2\,000\,000 \text{ Ом}$) — це повний опір при дуже низьких частотах.

Ліва точка перетину з віссю $\text{Re}Z$ ($\sim 5\,000\text{--}6\,000 \text{ Ом}$) — це опір зерен матеріалу на високих частотах.

Кераміка $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ має виражений релаксаційний характер провідності — наявне одне домінантне RC-коло. Значення опору ~ 2 МОм вказує на високий електричний опір, що типово для керамічних діелектриків. Поляризаційні процеси, можливо, пов'язані з іонною або дефектною провідністю $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ чи наявністю кисневих вакансій.

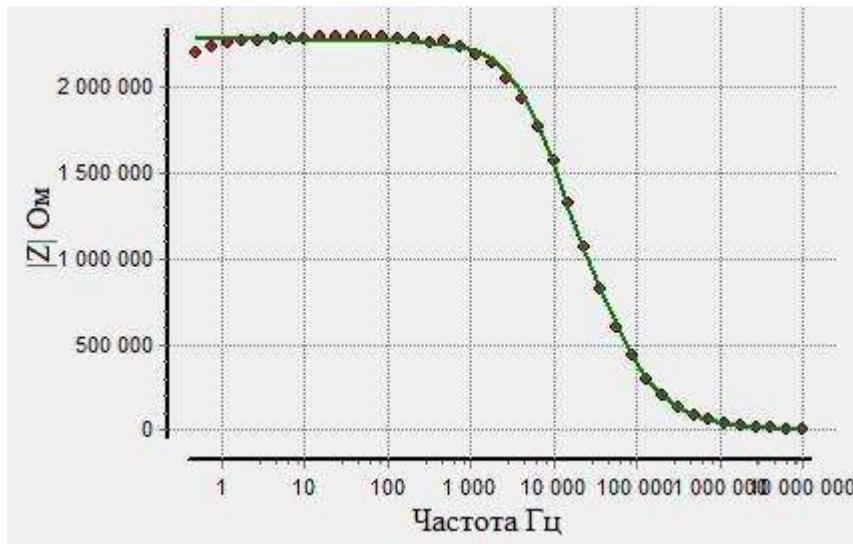


Рис 11 Частотні залежності імпедансу (діаграма Боде)

Аналіз по частотним діапазонам:

1. Низькі частоти (0 – 500 Гц, $Z \approx 2.26$ МОм):

Високий опір вказує на внесок меж зерен, які діють як бар'єри для зарядів. Також може бути вплив електродного поляризаційного опору — класичне явище при низьких частотах у кераміках.

2. Середні частоти (до 1.77 МГц, $Z \approx 39.8$ кОм): Цей спад — результат активації провідності через зерна. Включається швидший канал провідності, пов'язаний із менш резистивними ділянками (зернами).

3. Високі частоти (1.77 МГц – 10 МГц, $Z \approx 5.13$ кОм): Спостерігається ще нижчий опір — можливий внесок електронної провідності або внутрішньозернових дефектів (наприклад, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, кисневі вакансії).

На цих частотах ємності вже "короткозамкнуті" (вони поведуться як провідники), тому домінує чисто резистивна поведінка.

У ванадатних гранатах, що містять кальцій, таких як $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (М: Mg, Co, Ni), координаційне число кальцію становить 8, в результаті чого структура

описується як просторова мережа тетраедрів VO_4 , з'єднаних зі спотвореними поліедрами CaO_8 . Крім того, позиції, зайняті іонами Ca^{2+} , залишаються частково порожніми, тобто в кальцієвій підгратці існує велика кількість структурних вакансій, які можуть бути потенційними місцями перескоків для цих іонів для реалізації іонного механізму провідності. Іонна провідність може бути пов'язана також із мізвузельним киснем, або вакансіями кисню. Електронна провідність може бути результатом зміни зарядового стану катіонів зі змінною валентністю (наприклад, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$).

Іонна провідність імовірна у середньочастотному діапазоні — відповідає зернам, тоді як електронний механізм може бути причетним до провідності при високих частотах. Поляризаційні ефекти: Високий опір на низьких частотах — наслідок бар'єрів на межах зерен або поверхні, які сильно гальмують перенесення заряду. Отже, система демонструє типову поведінку багатокомпонентної кераміки з трьома внесками у провідність:

1. Іонна або міжзернова провідність (низькі частоти, високий Z),
2. Зерна (середні частоти),
3. Внутрішньозернова або електронна провідність (високі частоти).

Провідність керамічного дефектного гранату на основі оксиду ванадію $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ характеризується напівпровідниковою температурною залежністю $\sigma_{ac}(T) = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/k_B T)$ та степеневою частотною залежністю $\sigma(\omega) \propto \omega^n$, яка вказує на стрибковий механізм провідності. Досліджуваний матеріал має низьку провідність за кімнатної температури ($\sim 4 \times 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$), але його провідність зростає на кілька порядків зі зростанням температури (а саме, до $\sim 2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ при 250°C and $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ при 730°C). При температурах вище 100°C спостерігаються дві області активації на $\sigma_{ac}(T)$. Спостерігаються два нахили при низьких (від 80°C до 150°C) та високих температурах (від 150°C до 250°C) з енергіями активації - 1,04 еВ та 1,83 еВ відповідно. Такі значення енергії активації значно перевищують величини, характерні для провідності по кисню (0,46-0,76 еВ), відомі з літератури для цього класу керамік (див. наприклад [17]).

Варто зазначити, що при температурах нижче 100°C $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ демонструє стабільні діелектричні властивості - $\epsilon' = 16$ (від -50°C до 100°C) та низькі діелектричні втрати $\tan \delta = 0,0018$ (при 1 кГц за кімнатної температури). Значне збільшення діелектричної проникності на $\epsilon'(T)$ – на два порядки величини, від 16 до 1500, починається в області низьких частот та $T > 100^{\circ}\text{C}$ і може бути пояснено поляризацією, зумовленою накопиченням іонів заряду поблизу границь зерен, що призводить до утворення шарів об'ємного заряду, які посилюють електричну поляризацію. Подальше зменшення діелектричної проникності зі зростанням частоти є типовою поведінкою для іонної провідності. Це можна пояснити високим періодичним перенаправленням поля в діапазоні високих частот. Осцилюючі носії заряду не встигають накопичуватися, і поляризація не відбувається.

Отже, отримані для $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ результати вказують на іонний або змішаний іонно-електронний механізм провідності, з домінуванням меж зерен при низьких частотах. Якщо проаналізувати поведінку частотної залежності імпедансу при температурах від 100 до 250°C можливо бачити, що при нагріванні електричний контур кераміки переходить з інтерфейсно-домінованого режиму в об'ємно-домінований, а характерні області на графіку $|Z|(f)$ зміщуються — це типова поведінка термозалежних систем з кількома каналами провідності. Причина такої поведінки: при 100°C електрони або іони недостатньо енергійні, щоб подолати потенціальні бар'єри тому провідність заблокована і $|Z|$ дуже велике, а при 250°C заряди активуються, переходять через бар'єри між зернами та різко зростає провідність. Різке зниження опору підтверджує зміну домінуючого механізму провідності від блокування на границях зерен до об'ємної провідності.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання кваліфікаційної роботи на основі проведеного літературного огляду та експериментальних досліджень методом імпедансної спектроскопії, який є потужним інструментом для отримання інформації про перехідні процеси в твердих тілах, були досліджені електричні властивості кераміки $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Застосування методу обробки результатів за допомогою спеціального програмного забезпечення – програми EIS Spectrum Analyser, дозволило змодельовати еквівалентну схему для досліджуваного зразка.

Встановлено, що імпеданс досліджуваних матеріалів має ємнісний характер та може бути змодельованим відносно простими електричними схемами, які складаються з двох послідовних резистивно ємнісних ланцюжків, де один з них включає постійнофазовий елемент замість ідеального конденсатора. Така модель добре підходить для керамічних матеріалів із неоднорідною структурою, де проявляється неідеальна ємність. Діаграма Найквіста досліджуваного зразка має виражений релаксаційний характер провідності — наявне одне домінантне резистивно ємнісне коло. Розглядаючи діаграму Бode був проведений аналіз частотної залежності імпедансу і визначена природа електропровідності. Аналізуючи поведінку частотної залежності імпедансу при температурах від 100 до 250°C було виявлено, що кераміка $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ демонструє стрибкову провідність напівпровідникового типу, низькі діелектричні втрати при кімнатній температурі ($\tan \delta = 0.0018$, 1 кГц) та стабільні діелектричні властивості ($\epsilon' = 16$) в діапазоні температур від -50°C до 100°C при відносній щільності ~75%.

ПОСИЛАННЯ

- [1] P. Debye, *Polar Molecules*, New York: Dover, 1945.
- [2] C. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure*, New York : McGraw–Hill, 1955.
- [3] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, New York: Wiley, 1967.
- [4] J. A.K., «Relaxations in complex systems,» в [A.K. Jonscher: *Relaxations in complex Proc. Int. Discuss. Meet. Relax. Complex Syst*, Amsterdam, 1991.
- [5] Стрелов, К.К. И.Д. Кашеев, *Теоретические основы технологии огнеупорных материалов*, Москва: Металлургия, 1996.
- [6] О. САВВОВА, *СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ*, Харків: Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, 2017.
- [7] A. Jonscher, «The "universal" dielectric response,» *Nature*, № 267, pp. 763-769, 1977.
- [8] Barsoukov E, and Ross Macdonald J, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications.*, John Wiley & Sons, 2005.
- [9] Р. Васильев, *МЕТОД СПЕКТРОСКОПИИ ИМПЕДАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ*, Москва: МГУ имени М. В. Ломоносова, 2011.
- [10] B.I. Kharisov, O.V.Kharissova, U. Ortiz-Mendez, *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology*, Boca Raton (USA): CRC Press Taylor & Francis Group, 2015.
- [11] Alexandros Ch Lazanas Mamas Prodromidis, «Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial,» 2023. [Онлайновый]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmesureciau.2c00070>.
- [12] Буянова Е.С. Емельянова Ю.В. , *УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ "ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ"*, ЕКАТЕРИНБУРГ: ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы», 2008.
- [13] Alexander S. Bondarenko and Genady A. Ragoisha, «Progress in Chemometrics Research,» *Nova Science Publishers*, p. 89–102, 2005.

- [14] Б. А. Калина, ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, Москва: МИФИ, 2008.
- [15] С.І. Мудрий , Ю.О. Кулик , А.С. Якимович, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ У МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ, Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2017.
- [16] WILLIAM D. CALLISTER, JR., DAVID G. RETHWISCH, Materials Science and Engineering, Hoboken: Wiley, 2018.
- [17] Lee, J.; Ohba, N.; Asahi, R. Oxygen Conduction Mechanism in $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Garnet-Type Oxide. Sci. Rep. 9, p.2593, 2019