

## МЕХАНИКА

УДК 531.19

**Г. С. Бокун**, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);  
**В. С. Вихренко**, доктор физико-математических наук, профессор (БГТУ);  
**Т. Шалкус**, доктор философии (Вильнюсский университет, Литва)

### ОЦЕНКА ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В МЕЖЗЕРЕННЫХ И ВНУТРИЗЕРЕННЫХ ОБЛАСТЯХ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ

Модель решеточного флюида используется для описания процессов переноса в керамических твердых телах, характеризующихся пространственной неоднородностью, обусловленной их зернистым строением. Получены соотношения, позволяющие изучать равновесное распределение концентрации частиц в области межзеренных границ. Сформулированы кинетические уравнения, описывающие диффузионные потоки при наличии неоднородности распределения концентрации. Используя преобразование Лапласа по времени, получена частотная зависимость электросопротивления в межзеренных и внутризеренных областях керамики.

The lattice fluid model is used to describe the transport processes in ceramic solids characterized by spatial heterogeneity caused by their granular structure. The relations that allow studying the equilibrium distribution of the particle concentration in the grain boundaries region are deduced. The kinetic equations describing the diffusion fluxes in the presence of an inhomogeneous distribution of the concentration are formulated. Using the Laplace transform in time, the frequency dependence of the electrical resistivity is obtained in inter- and intragranular areas of ceramics.

**Введение.** Изучению импедансных характеристик токопроводящих керамик уделяется пристальное внимание [1, 2], поскольку они позволяют исследовать динамические особенности неоднородных систем. Ниже на основании решеточной модели используем подход [3], позволяющий в аналитической форме найти частотную зависимость отклика системы на малое периодическое возмущение различной частоты. Для этого используем представления идеального раствора. Рассмотрим в приближении идеального раствора влияние межзеренной границы на электрохимические характеристики твердого электролита.

**Расчет равновесного неоднородного распределения концентрации.** Для моделирования объемных свойств запишем выражение для химического потенциала в объеме электролита в виде

$$\mu_B = RT \ln \frac{\rho_{1B}}{\rho_{0B}}, \quad (1)$$

где  $\rho_{1B}$ ,  $\rho_{0B}$  – концентрация частиц и вакансий ( $\rho_{0B} = 1 - \rho_{1B}$ ) в объеме зерна.

Соответственно химический потенциал для межзеренной области представим в форме

$$\mu_\sigma = kT \ln \frac{\rho_{1\sigma}}{\rho_{0\sigma}} + \varepsilon, \quad (2)$$

где  $\sigma$  в нижнем индексе приписывает соответствующую величину межзеренному слою;  $\varepsilon$  харак-

теризует изменение энергетического состояния узлов решетки в области межзеренной границы. Из условия равновесия  $\mu_B = \mu_\sigma$  находим соотношение

$$\frac{\rho_{1\sigma}}{\rho_{0\sigma}} = \frac{\rho_{1B}}{\rho_{0B}} e^{-\beta\varepsilon}, \quad (3)$$

которое определяет разность концентраций в упомянутых фазах из-за различия их энергетических характеристик, передаваемых параметром  $\varepsilon$ .

Отметим, что соотношения (1), (2) записаны для невзаимодействующих частиц. Вследствие межчастичного взаимодействия, и в особенности электростатического, в межфазной области образуется переходный слой, с неизбежностью порождающий перераспределение заряда, приводящее к образованию двойного электрического слоя. При этом в приграничной области в выражениях (1) и (2) появятся соответствующие вклады, так что вместо (1) и (2) следует записать

$$\mu_{\rho_{Bs}} = kT \ln \frac{\rho_{1Bs}}{\rho_{0Bs}} + \alpha_1 (\rho_{1\sigma s} - \rho_{1\sigma}); \quad (4)$$

$$\mu_{\rho_{\sigma s}} = kT \ln \frac{\rho_{1\sigma s}}{\rho_{0\sigma s}} + \alpha_1 (\rho_{1Bs} - \rho_{1B}) + \varepsilon, \quad (5)$$

где символ  $s$  в нижних индексах означает, что соответствующая величина относится к переходной области между объемом зерна и межзеренной границей;  $\alpha_1$  – параметр, зависящий от

характеристик решетки. Например, для однородной пластины  $\alpha_1 \Delta \rho = q E h$ ,  $\Delta \rho = \rho_{1B_s} - \rho_{1B}$ , где  $E = \sigma / 2 \epsilon \epsilon_0$  – напряженность поля;  $\sigma$  – поверхностная плотность заряда;  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  – величины относительной и абсолютной электрических постоянных. Поэтому находим  $\sigma = \Delta \rho q / h^2$  ( $h$  – параметр решетки,  $q$  – эффективный заряд). С учетом записанных соотношений получим

$$\alpha_1 \Delta \rho = \frac{\Delta \rho q^2}{2 \epsilon h}, \quad (6)$$

откуда следует

$$\alpha_1 = \frac{q^2}{2 \epsilon \epsilon_0 h}. \quad (7)$$

Приравнявая химические потенциалы (1) и (2), получим уравнения, позволяющие определить изменения плотности, обусловленные образованием конденсаторного слоя на межзеренной границе. Принимая, что переходный слой симметричен относительно поверхностей Гиббса, из условия электронейтральности устанавливаем

$$\rho_{1\sigma_s} - \rho_{1\sigma} = -(\rho_{1B_s} - \rho_{1B}) = \Delta \rho. \quad (8)$$

Вычислим изменение концентрации с учетом выражения (8). Из двух уравнений (1) и (2) будем рассматривать только одно, и используем его в условии термодинамического равновесия

$$\mu_B = \mu_{SB} = \mu_{S\sigma} = \mu_{\sigma}. \quad (9)$$

В рассматриваемом приближении (не учитывая зависимость химического потенциала от искривления профиля концентрации)  $\Delta \rho$  находится только при учете нелинейных членов. В приближении же среднего поля  $\mu$  содержит вторую разность, за счет которой и возникает переходный слой, и результат будет аналогичным.

Таким образом, для нахождения  $\Delta \rho$ , определяющего двойной электрический слой на границе, используем разложение

$$\ln \frac{\rho_{1B_s}}{\rho_{0B_s}} = \ln \left( \frac{\rho_{1B}}{\rho_{0B}} \frac{1 - \Delta x}{1 + \Delta x} \right); \quad (10)$$

$$\Delta x = \frac{\Delta \rho}{\rho_{1B} \rho_{0B}}.$$

Подставив (10) в (9), с учетом (4), (5) получим

$$kT(\Delta x - 2\Delta x^3) + \alpha_1 \Delta x = 0, \quad (11)$$

откуда

$$\Delta x = \sqrt{\frac{kT + \alpha_1}{2kT}}. \quad (12)$$

Из-за внесенных приближений  $\Delta \rho$  оказался зависящим от характеристик одной фазы.

Тем не менее, полученный результат показывает, что на границе фаз порождается двойной электрический слой, приводящий к скачку плотности  $\Delta \rho_1 = \rho_{1\sigma} - \rho_{1B}$  и порождающий соответствующую равновесную разность потенциалов, выражаемую соотношением

$$\Delta u_{B\sigma} = q^{-1} \alpha_1 \rho_{1B} \rho_{0B} \sqrt{\frac{1 + \beta \alpha_1}{2}}, \quad (13)$$

где  $\beta = 1 / kT$  – обратная температура.

Отметим, что внешний потенциал, противоположный по знаку (13), будет нейтрализовать двойной электрический слой и, в известном смысле, совпадать с потенциалом нулевого заряда теории Фрумкина. И наоборот, под действием внешнего потенциала создается неоднородность распределения плотности в равновесном состоянии.

Соответственно при неравновесных условиях в рамках данной модели выражение для неравновесных потоков числа частиц из объемной фазы в межзеренную пропорциональны вариациям химического потенциала, и с учетом уравнений (4) и (5) могут быть представлены формулами

$$I_{B\sigma} = D_{B\sigma} (\delta \rho_B - \delta \rho_0) + \alpha (\delta \rho_B - \delta \rho_{\sigma}) + \chi \delta \phi_{B\sigma}; \quad (14)$$

$$I_{\sigma B} = D_{B\sigma} (\delta \rho_{\sigma} - \delta \rho_B) - \alpha (\delta \rho_{\sigma} - \delta \rho_B) + \chi \delta \phi_{B\sigma}. \quad (15)$$

$$D_{b\sigma} = \beta w_0 F_{00} \exp(\beta \mu_{eq}) \frac{\partial \delta \mu_{eq}}{\partial \rho}; \quad (16)$$

$$\alpha = \beta w_0 F_{00} \exp(\beta \mu_{eq}) \alpha_1,$$

где  $\chi$  и  $\delta \phi$  – коэффициент электропроводности и внешняя разность потенциалов на соответствующем участке.

Уравнения (14)–(16) записаны при условии, что имеет место сокращение равновесных слагаемых при учете линейных вкладов. Но уравнение для  $\Delta \rho$  имеет вид (12), т. е. содержит нелинейные вклады. При названном обстоятельстве в соотношениях (14) и (15) возникнут несбалансированные слагаемые  $A(\delta \rho_B - \delta \rho_{\sigma})$  и  $B \delta \phi_{B\sigma}$ , где коэффициенты  $A$  и  $B$  будут содержать равновесные электрические поля.

Очевидно, что теория электрохимического импеданса тесно связана с теорией переходного слоя. В силу соотношения (12) реальные экспериментальные зависимости ввиду коэффициентов  $A$  и  $B$  будут зависеть от внешней разности потенциалов и величины электрического тока. Это позволит получать более полную информацию об электрохимических характеристиках веществ.

**Уравнения переноса.** Рассмотрим упрощенную схему расчетов, приняв, что при неравновесных процессах имеет место сохранение заряда в окрестности границы раздела зерна и межзеренной прослойки, т. е.  $\delta \rho_{B_s} = -\delta \rho_{gs}$ . Кроме того, естественно считать, что вариации

плотности  $\delta\rho_B$  и  $\delta\rho_\sigma$  в объеме не приводят к появлению существенного взаимодействия. Поэтому здесь учтем только существенную часть внутреннего электрического поля, возникающего между плоскостями двойного слоя.

Запишем выражение для вариации потока из объемной фазы в приграничную:

$$\delta I_{BBs} = D(\delta\rho_B - \delta\rho_{Bs}) + \chi\delta\varphi_{Bs}, \quad (17)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\chi$  – коэффициент электропроводности. Величиной этого потока обусловлено изменение концентрации  $\delta\rho_B$ , а именно

$$\frac{d\delta\rho_B}{dt} = -\delta I_{BBs}. \quad (18)$$

Соответственно ток, протекающий из области с концентрацией  $\rho_{Bs}$  в приграничную область с концентрацией  $\rho_{\sigma s}$ , определится формулой

$$\delta I_{Bs\sigma s} = D(\delta\rho_{Bs} - \delta\rho_{\sigma s}) + \alpha(\delta\rho_{Bs} - \delta\rho_{\sigma s}) + \chi\delta\varphi_{ss}. \quad (19)$$

С учетом электронейтральности

$$\delta I_{Bs\sigma s} = 2(D\delta\rho_{\sigma s} + \alpha\delta\rho_{\sigma s} + \chi\delta\varphi_{ss}). \quad (20)$$

Соответственно

$$\frac{d\delta\rho_{Bs}}{dt} = \delta I_{BBs} - \delta I_{Bs\sigma s}. \quad (21)$$

Запишем уравнение для тока из области с концентрацией  $\rho_{\sigma s}$  в область с концентрацией  $\rho_\sigma$ :

$$\delta I_{\sigma s\sigma} = D(\delta\rho_{\sigma s\sigma} - \delta\rho_\sigma) + \chi\delta\varphi_{s\sigma}. \quad (22)$$

Тогда

$$\frac{d}{dt}\delta\rho_{\sigma s\sigma} = \delta I_{\sigma s\sigma}. \quad (23)$$

Для сокращения обозначений примем  $\delta\rho_B = \delta\rho_1$ ,  $\delta\rho_{Bs} = \delta\rho_2$ ,  $\delta\rho_{\sigma s} = \delta\rho_3$ ,  $\delta\rho_\sigma = \delta\rho_4$ . Выделяя соответственно в среде четыре характерные области, запишем условия баланса:

$$\frac{d\delta\rho_1}{dt} = -\delta I_1; \quad (24)$$

$$\frac{d\delta\rho_2}{dt} = -\delta I_1 - \delta I_2; \quad (25)$$

$$\frac{d\delta\rho_3}{dt} = \delta I_2 - \delta I_3; \quad (26)$$

$$\frac{d}{dt}\delta\rho_4 = \delta I_3 \quad (27)$$

при условии сохранения общего числа частиц

$$\frac{d}{dt}(\delta\rho_1 + \delta\rho_2 + \delta\rho_3 + \delta\rho_4) = 0. \quad (28)$$

Входящие в (17)–(23) вариации токов представим через вариации концентраций и перепа-

дов напряжений, учитывая, что падение напряжения на каждом участке пропорционально падению внешнего напряжения с коэффициентом пропорциональности  $k_j$  ( $j=1, 2, 3$ ), зависящим от равновесных характеристик выбранной области. С учетом отмеченного запишем

$$\delta I_1 = D(\delta\rho_1 - \delta\rho_2) + \chi k_1 \delta\varphi + \alpha\chi(\delta\rho_2 + \delta\rho_3); \quad (29)$$

$$\delta I_2 = D(\delta\rho_2 - \delta\rho_3) + \chi k_2 \delta\varphi + \alpha\chi(\delta\rho_2 - \delta\rho_3); \quad (30)$$

$$\delta I_3 = D(\delta\rho_3 - \delta\rho_4) + \chi k_3 \delta\varphi + \alpha\chi(\delta\rho_2 + \delta\rho_3). \quad (31)$$

Уравнения (29)–(31) записаны с учетом несбалансированности зарядов на пластинах двойного слоя. Тогда вне конденсатора возникает электрическое поле, напряженность которого противоположна по разные стороны конденсатора. С этой напряженностью и связано появление новых слагаемых в (29)–(31). Рассмотрим решение системы (29)–(31) в упрощенном варианте, как и ранее приняв, что  $\delta\rho_2 + \delta\rho_3 = 0$ . Тогда из (28) следует, что  $\delta I_1 = \delta I_3$  и  $\delta\rho_1 + \delta\rho_4 = 0$ . С учетом установленных соотношений уравнения (29) и (31) принимают вид

$$\delta I_1 = D(\delta\rho_1 - \delta\rho_2) + \chi k_1 S\varphi; \quad (32)$$

$$\delta I_3 = -D(\delta\rho_2 - \delta\rho_1) + \chi k_3 S\varphi. \quad (33)$$

**Расчет импеданса.** Используя последние, получим после выполнения интегрального преобразования Лапласа по времени

$$\omega\delta\rho_1 = -D(\delta\rho_1 - \delta\rho_2) - \chi k_1 \delta\varphi; \quad (34)$$

$$\omega\delta\rho_2 = -2D\delta\rho_2 - \chi k_2 \delta\varphi - 2\alpha\chi\delta\rho_2 + D(\delta\rho_1 - \delta\rho_2) + k_1\chi\delta\varphi \quad (35)$$

или

$$\delta\rho_1(\omega + D) - \delta\rho_2 D = -k_1\chi\delta\varphi; \quad (36)$$

$$\delta\rho_1(-D) + \delta\rho_2(\omega + 3D + 2\alpha\chi) = \chi(k_1 - k_2)\delta\varphi. \quad (37)$$

Вводя обозначение для приведенного коэффициента диффузии  $D' = 3D + 2\alpha\chi$ , при  $k_1 = k_2$  получим

$$\delta\rho_2 = \frac{D}{\omega + D'}\delta\rho_1; \quad (38)$$

$$\delta\rho_1 \left[ (\omega + D) - \frac{D^2}{(\omega + D')} \right] = -k_1\chi\delta\varphi; \quad (39)$$

$$\delta\rho_1 = \frac{k_1\chi(\omega + D')\delta\varphi}{((\omega + D)(\omega + D') - D^2)}. \quad (40)$$

Подставляя (38) и (39) в (32), находим

$$\delta I_1 = D\delta\rho_1 \left( 1 - \frac{D}{\omega + D'} \right) + \chi k_1 \delta; \quad (41)$$

$$\delta I_1 = \left[ \frac{D(\omega + D') - D^2}{(\omega + D)(\omega + D') - D^2} + 1 \right] \chi k_1 \delta \varphi. \quad (42)$$

Выражение в квадратных скобках в (42) определяет зависимость импеданса от части внешнего возмущения для переноса заряда через переходный слой, образующийся между межзеренной прослойкой и одним из зерен. Аналогичным соотношением будет описываться сопротивление, образующееся с другой стороны контакта прослойки и зерна. Двойной слой, образующийся на этой границе, будет инверсным по отношению к рассмотренному, что соответствует электроэффектам противоположного характера. Т. е., если в первом случае, например, движущийся поток зарядов будет сопровождаться зарядкой конденсаторного слоя, то во втором – разрядкой. Предлагаемое описание позволяет объяснить возникновение двух релаксаторов в области межзеренной границы и рассмотреть в последующем корреляционное взаимодействие этих релаксаторов в зависимости от размеров межзеренной прослойки и величины параметра  $\epsilon$ , имеющего смысл глубины электроловушки.

Рассмотрим расчет импедансных характеристик процесса переноса заряда в объеме электролита, где в качестве движущих факторов выступает диффузия и электромиграция. Выражения для величин неравновесных токов могут быть записаны в виде

$$I_1 = D(\rho_2 - \rho_1) + \chi \varphi_{12}; \quad (43)$$

$$I_2 = D(\rho_3 - \rho_2) + \chi \varphi_{23}, \quad (44)$$

где  $\varphi_{12}$ ,  $\varphi_{23}$  – падение внешнего напряжения на участках. Считая для упрощения расчетов, что сечение 2 находится посередине между сечениями 1 и 3, получим  $\varphi_{12} = \varphi_{23} = 0,5\varphi_\epsilon$ .

Уравнения (43) и (44) замыкаем соотношениями баланса

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -I_1; \quad (45)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = I_1 - I_2; \quad (46)$$

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} = I_2. \quad (47)$$

$$\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = \text{const}. \quad (48)$$

Из (45)–(47) следует замкнутая система уравнений для вариаций плотности и токов, обусловленная вариацией внешнего напряжения  $\varphi \rightarrow \varphi + \delta\varphi$ , где  $\varphi$  – внешнее напряжение, которому соответствуют равновесные значения плотностей  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$ , при условии равенства нулю всех потоков. Запишем систему уравнений для переменных  $\delta\rho_1$ ,  $\delta\rho_2$ ,  $\delta\rho_3$ ,  $\delta\varphi$ , варьируя (45)–(47) и выполнив интегральное преобразование по времени:

$$\omega \delta\rho_1 = -\delta I_1 = D(\delta\rho_1 - \delta\rho_2) - \chi \delta\varphi; \quad (49)$$

$$\omega \delta\rho_2 = D(\delta\rho_2 - \delta\rho_1) + D(2\delta\rho_2 + \delta\rho_1) - \chi \delta\varphi; \quad (50)$$

$$\delta I_1 = D(\delta\rho_2 - \delta\rho_1) + \chi \delta\varphi; \quad (51)$$

$$\delta I_2 = D(\delta\rho_3 - \delta\rho_2) + \chi \delta\varphi; \quad (52)$$

$$\delta\rho_3 + \delta\rho_1 + \delta\rho_2 = 0. \quad (53)$$

Отсюда находим

$$\delta\rho_1(\omega - D) + D\delta\rho_2 = -\chi \delta\varphi; \quad (54)$$

$$0 + \delta\rho_2(-3D + \omega) = 0. \quad (55)$$

Решение уравнений (54)–(55) дает

$$\delta\rho_1 = -\frac{\chi \delta\varphi}{\omega - D}; \quad (56)$$

$$\delta I_1 = \delta I_2. \quad (57)$$

На основании (56) находим выражение, связывающее между собой вариацию напряжения и вызываемый этим напряжением ток. Для этого подставим (56) в (43) и получим

$$\delta I_1 = \delta\varphi \left( \chi + \frac{D\chi}{\omega - D} \right). \quad (58)$$

Соотношение (58) показывает, что сопротивление состоит из реактивной и активной составляющих.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, грант № X13ЛИТ-002 и Научного совета Литвы, грант № TAP LB 04/2013.

### Литература

1. Salkus T., Kazakevicius E., Kezionis A. Determination of the non Arrhenius behavior of the bulk conductivity of fast ionic conductor LLTO at high temperature // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 69–72.
2. Kezionis A., Kazakevicius E., Salkus T. Broadband high frequency impedance spectrometer with working temperatures up to 1200 K // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 110–113.
3. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 15–20.

Поступила 01.04.2014