

01;05

Диэлектрические потери в материалах с ограниченной областью распределения времен релаксации

© А.В. Турик, М.Ю. Родинин

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

E-mail: turik@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 18 мая 2009 г.

Исследованы особенности диэлектрических спектров материалов с ограниченной со стороны малых времен областью распределения времен релаксации. Установлено наличие релаксации диэлектрических потерь (проводимости) со средней частотой релаксации, значительно (в ряде случаев на несколько порядков) превышающей частоту релаксации диэлектрической проницаемости. Показано, что эти эффекты характерны как для однородных диэлектриков с недебаевскими спектрами, так и для неоднородных материалов типа статистических смесей вблизи порога перколяции. Гигантское увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости статистических смесей происходит при различных концентрациях компонентов, соответствующих переходам диэлектрик–проводник и проводник–диэлектрик.

При исследовании релаксационных процессов в диэлектриках, как правило, ограничиваются рассмотрением частотных зависимостей действительной (ε') и мнимой (ε'') частей комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ [1,2]. Релаксация удельных диэлектрических потерь $p = \omega\varepsilon''E_m^2/2$ или удельной проводимости $\gamma = \omega\varepsilon''$ ($E = E_m \cos \omega t$ — напряженность приложенного к диэлектрику электрического поля) рассмотрена только для диэлектриков с дебаевскими спектрами. В этом случае релаксационные частоты и характер дисперсии ε и $p(\gamma)$ одинаковы, и исследование релаксации γ практически не дает новой информации.

В настоящей работе нам удалось показать, что для недебаевских диэлектриков с ограниченной со стороны малых времен областью распределения времен релаксации τ наблюдаются специфические эффекты, совершенно не описанные в литературе. Главным из них является гигантское различие средних частот релаксации диэлектрических по-

ть ω_r^γ и ДП ω_r^ε . Эти проблемы, характерные как для однородных диэлектриков с дебаевскими спектрами, так и для неоднородных материалов типа статистических смесей [3,4] вблизи порогов перколяции, не упоминаются в классических работах [1–4] по физике диэлектриков и до сих пор остаются вне поля зрения исследователей.

Вначале рассмотрим однородный диэлектрик с функцией распределения времен релаксации $f(\tau)$ в виде прямоугольника: $f(\tau) = \text{const}$ в интервале $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$, тогда как при $\tau < \tau_1$ и $\tau > \tau_2$ $f(\tau) = 0$. Вопреки утверждению [5], такая функция распределения времен релаксации в [1] не рассматривалась: Фрёлых исследовал гиперболическую функцию распределения $f(\tau) = \text{const}/\tau$. Согласно [1,2], действительная и мнимая части ε зависят от $f(\tau)$, статической (ε_s) и высокочастотной (ε_∞) ДП и частоты ω следующим образом:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega \tau f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1. \quad (1)$$

Результаты расчетов, выполненных по формулам (1) для диэлектрика с $\varepsilon_s/\varepsilon_0 = 3200$, $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0 = 60$, $\tau_1 = 10^{-5}$ s и $\tau_2 = 10$ s (ε_0 — ДП вакуума), приведены на рис. 1.

Согласно (1), $\omega_r^\gamma = 1/\sqrt{\tau_1 \tau_2}$. Как видно из рис. 1, $\omega_r^\gamma = 100$ rad/s $\gg \omega_r^\varepsilon \approx 0.2$ rad/s. Этот эффект, невозможный в диэлектриках с дебаевскими спектрами, в материалах с ограниченной со стороны малых времен областью распределения времен релаксации проявляется очень четко: ω_r^γ может превышать ω_r^ε на много порядков. Сходные с показанными на рис. 1 результаты мы получили с помощью формул (1) для гиперболической [1] и трапецидальной функций распределения времен релаксации.

Далее рассмотрим находящийся под действием однородного гармонического электрического поля образец, представляющий собой трехмерную двухкомпонентную статистическую смесь в виде системы хаотически расположенных в пространстве сферических частиц. Для нахождения ДП использовался самосогласованный метод эффективной среды [3,4]. Согласно этому методу, для каждой сферы с ДП

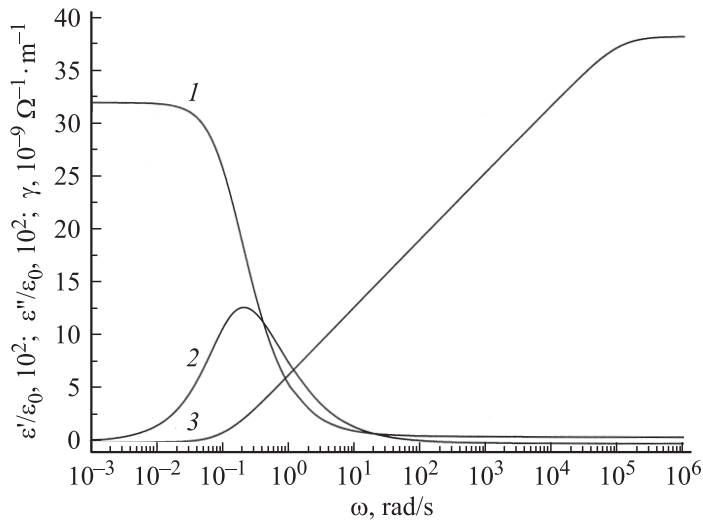


Рис. 1. Частотные зависимости действительной $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (1) и мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (2) частей диэлектрической проницаемости и проводимости γ (3) однородного диэлектрика с функцией распределения времен релаксации в виде прямоугольника.

$\varepsilon^{(i)}$, погруженной в однородную среду с подлежащей определению эффективной ДП ε , рассчитываются внутренние электрические поля $E_i = 3\varepsilon E / (2\varepsilon + \varepsilon^{(i)})$ и индукции $D_i = \varepsilon^{(i)} E_i$ ($i = 1, 2$). Усреднение E_i или D_i по ансамблю при учете стандартного для метода эффективной среды требования отсутствия полей рассеяния позволяет получить для расчета эффективной ДП системы формулы

$$\varepsilon = H + D, \quad H = \frac{(3\theta_1 - 1)\varepsilon^{(1)} + (3\theta_2 - 1)\varepsilon^{(2)}}{4}, \quad D = \left(H^2 + \frac{\varepsilon^{(1)}\varepsilon^{(2)}}{2} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где θ_1 и $\theta_2 = 1 - \theta_1$ — объемные концентрации первого и второго компонентов смеси соответственно.

Для исследования переходов диэлектрик—проводник и проводник—диэлектрик необходимо использовать в формулах (2) комплексные ДП для обоих компонентов: $\varepsilon^{(1,2)} = \varepsilon_{1,2} - i\gamma_{1,2}/\omega$. Для простоты ДП

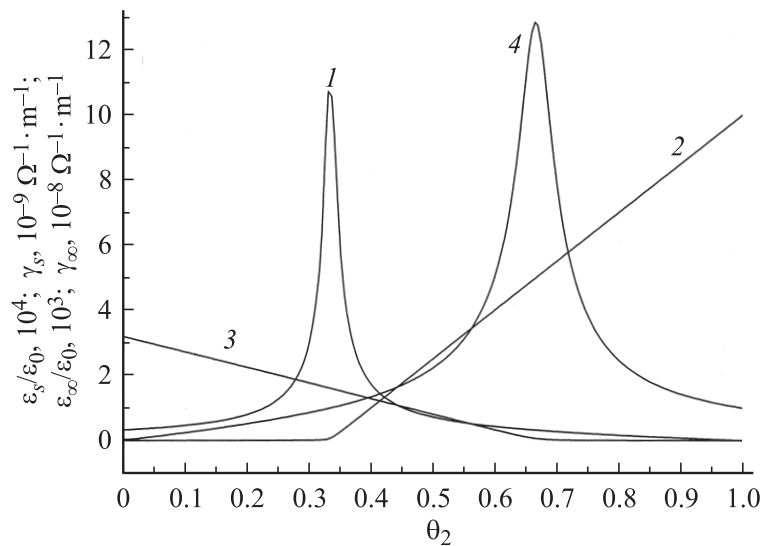


Рис. 2. Статические $\varepsilon_s/\varepsilon_0$ (1), γ_s (2) и высокочастотные $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$ (3), γ_∞ (4) диэлектрические проницаемости и проводимости статистической смеси ПКР-73-полиэтилен в зависимости от концентрации проводящего компонента.

$\varepsilon_{1,2}$ и проводимости $\gamma_{1,2}$ предполагались постоянными (не зависящими от частоты ω). Наличие комплексных ДП $\varepsilon^{(1,2)}$ обуславливает комплексную форму эффективной ДП смеси $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon' - i\gamma/\omega$ и позволяет рассчитать частотную зависимость действительной ε' и мнимой ε'' частей ДП и проводимости γ композита. Для разделения действительной и мнимой частей ε использовался программный пакет „Mathematica 5.2“.

В качестве объекта рассмотрения была взята статистическая смесь из неполяризованной сегнетокерамики ПКР-73 ($\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 3200$ [6], $\gamma_1 = 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) и полиэтилена ($\varepsilon_2/\varepsilon_0 = 2.5$ [7] с повышенной проводимостью $\gamma_2 = 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) с концентрациями θ_1 и θ_2 соответственно. Увеличение γ_2 с целью моделирования металлической проводимости не приводит к качественному изменению поведения системы. Результаты выполненных компьютерных расчетов представлены на рис. 2 и 3.

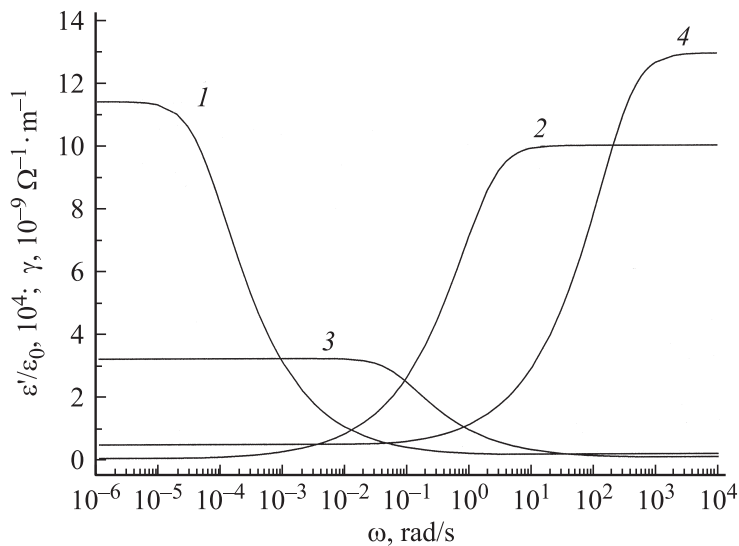


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 и проводимости γ статистической смеси ПКР-73-полиэтилен при концентрациях проводящего компонента $\theta_2 = 1/3$, соответствующей порогу перколяции перехода диэлектрик–проводник (1 — ϵ'/ϵ_0 , 2 — γ), и $\theta_2 = 2/3$, соответствующей порогу перколяции перехода проводник–диэлектрик (3 — $\epsilon'/\epsilon_0 \cdot 10$, 4 — $\gamma/10$).

Рис. 2 иллюстрирует известный результат [8], что в точке $\theta_2 = \theta_{dc} = 1/3$, соответствующей переходу диэлектрик–проводник, наряду с возникновением и плавным увеличением с ростом θ_2 эффективной статической (при $\omega \rightarrow 0$) проводимости γ_s происходит гигантское увеличение статической ДП ϵ_s ; при $\gamma_1/\gamma_2 \rightarrow 0$ $\epsilon_s \rightarrow \infty$. В отличие от двумерной статистической смеси [9], в которой переходы диэлектрик–проводник и проводник–диэлектрик происходят при одинаковых концентрациях компонентов $\theta_1 = \theta_2 = 1/2$, в трехмерной смеси максимумы ϵ_s и высокочастотной проводимости γ_∞ достигаются на разных порогах перколяции. Новым результатом является возможность получения гигантской γ_∞ при концентрации $\theta_2 = \theta_{cd} = 2/3$, соответствующей порогу перколяции для перехода проводник–диэлектрик. Действительно, из формул (2) и рис. 2 видно, что эффективная проводимость γ при $\omega \rightarrow \infty$ достигает

величины

$$\gamma_{\infty} = \frac{1}{4} \left(\frac{4\varepsilon_1\gamma_2 + \varepsilon_2(4\gamma_1 + \gamma_2)}{\sqrt{(8\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\varepsilon_2}} + \gamma_2 \right) \quad (3)$$

и во взаимных композитах ($\varepsilon_1/\varepsilon_2 \gg 1$ и $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$ [10]) может достигать огромных значений. Высокочастотная ДП ε_{∞} монотонно зависит от концентрации компонентов.

Физический механизм расходимости статической ДП хорошо известен. При фазовом переходе диэлектрик–проводник на пороге перколяции θ_{dc} образуется бесконечный проводящий кластер из близко расположенных частиц с большой проводимостью, на границах которых происходит накопление свободного электрического заряда (максвелл-вагнеровская поляризация, связанная с максвелл-вагнеровской релаксацией). Накопление объемного заряда на границах компонентов используется для создания материалов с очень большой ДП. При увеличении частоты ω (рис. 3) в системе происходит гигантская диэлектрическая релаксация и гигантская релаксация проводимости (диэлектрических потерь). Диэлектрический спектр статистической смеси имеет недебаевский характер, что обусловлено широким распределением времен релаксации. Среднее время релаксации ДП $\tau_r^{\varepsilon} = 1/\omega_r^{\varepsilon}$ зависит от концентраций и соотношений ДП и проводимостей компонентов и критически увеличивается при приближении к порогу перколяции. Причина недебаевского характера спектра очевидна: физические константы эффективной среды, в которую погружены хаотически распределенные частицы первого и второго компонентов смеси, зависят от частоты ω электрического поля. Однако при низких и очень высоких (по сравнению с ω_r^{ε}) частотах дебаевский характер спектра восстанавливается.

Именно последнее обстоятельство приводит к тому, что область распределения времен релаксации становится ограниченной со стороны малых времен, а средняя частота релаксации эффективной проводимости $\omega_r^{\gamma} \gg \omega_r^{\varepsilon}$. При этом происходит гигантское увеличение эффективной проводимости, что связано с перераспределением электрических полей внутри компонентов при увеличении частоты измерительного поля. Если на низких частотах внутренние электрические поля распределяются соответственно проводимостям, то на высоких частотах — соответственно ДП. Вблизи порога перколяции $\theta_2 = \theta_{cd} = 2/3$ возникает бесконечный керамический кластер с очень тонкими прослойками проводящего компонента, имеющего малую ДП.

Эти прослойки окружены сегнетокерамикой с высокой ДП, в них возникают очень сильные электрические поля, а их высокая проводимость благоприятствует увеличению эффективной проводимости γ статистической смеси. Необходимым условием большого различия ω_r^ε и ω_r^γ является наличие достаточно широкой, но конечной области распределения времен релаксации с четкой вертикальной границей со стороны малых τ . Наибольшая величина отношения $\omega_r^\gamma/\omega_r^\varepsilon$ достигается на пороге перколяции θ_{dc} перехода диэлектрик–проводник. Это значит, что в случае ограниченной области распределения времен релаксации определяющий вклад в диэлектрические потери вносят абсорбционные токи с малыми τ .

Список литературы

- [1] Фрёлх Г. Теория диэлектриков. М.: ИИЛ, 1960. 252 с. (Fröhlich H. Theory of dielectrics. Oxford: Clarendon Press, 1958).
- [2] Барун В. Диэлектрики. М.: ИИЛ, 1961. 328 с. (Brown W.F. Dielectrics. Berlin–Göttingen–Heidelberg: Springer-Verlag, 1956).
- [3] Bruggeman D.A.G. // Ann. Phys. 1935. V. 24. N 5. S. 636–679.
- [4] Оделевский В.И. // ЖТФ. 1951. Т. 21. В. 6. С. 678–685.
- [5] Стефанович В.А., Глинчук М.Д., Хилчер Б., Кириченко Е.В. // ФГТ. 2002. Т. 44. В. 5. С. 906–911.
- [6] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Изд-во „Пайк“, 1995. 94 с.
- [7] Турик А.В., Чернобабов А.И., Радченко Г.С., Турик С.А. // ФГТ. 2004. Т. 46. В. 12. С. 2139–2142.
- [8] Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 76. N 2. P. 475–485.
- [9] Турик С.А., Чернобабов А.И., Турик А.В., Радченко Г.С. // Электронный журнал „Исследовано в России“. 2004. Т. 191. С. 2026–2029.
- [10] Tuncer E., Nettelblad B., Gubanski S.M. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. N 8. P. 4612–4624.