

# Диэлектрическая проницаемость полимерных матриц, содержащих изолированные включения: гигантское диэлектрическое усиление вместо коллективного резонанса

А. В. Турик<sup>1)</sup>, Г. С. Радченко, А. И. Чернобабов\*, С. А. Турик

Ростовский государственный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

\*Пятигорский государственный технологический университет, 357500 Пятигорск, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2003 г.

После переработки 24 февраля 2004 г.

Предсказаны гигантское увеличение статической диэлектрической проницаемости и гигантская диэлектрическая релаксация в гетерогенной среде, состоящей из сфероидов, погруженных в матрицу, и описываемой формулой Максвелла–Гарнета. Обсуждена также возможность наблюдения в такой среде коллективного диэлектрического резонанса.

PACS: 42.70.–a, 81.05.–t

1. Диэлектрическая проницаемость 0–3-композигов. Композиты со связностью типа 0–3 (по классификации [1]) в виде полимерной матрицы, содержащей изолированные включения с объемной концентрацией  $\eta$  и большой диэлектрической проницаемостью (ДП)  $\varepsilon_{inc}$ , значительно превышающей ДП матрицы  $\varepsilon_m$ , в частности, включения из сегнетоэлектрической керамики, широко применяются в современной технике. Однако некоторые проблемы, связанные как с теоретическим описанием, так и с применением таких композигов, остаются мало исследованными. Одной из таких проблем является возможность получения и использования очень больших (гигантских) величин ДП  $\varepsilon$ . В настоящей работе рассматривается одна из таких возможностей, связанная с диспергированием включений с высокой ДП в проводящую матрицу.

2. Формула Максвелла–Гарнета. Теоретической основой нашего подхода является использование формулы Максвелла–Гарнета (МГ) [2, 3] для матричной среды, содержащей включения сфероидальной формы со значительно отличающимся от единицы аспектным отношением  $\xi = c/a$  ( $a = b \neq c$  – полуоси сфероиды). Формула МГ широко применяется при рассмотрении матричных систем и дает наиболее надежные результаты в предельных случаях очень малых ( $\eta \rightarrow 0$ ) и очень больших ( $\eta \rightarrow 1$ ) концентраций включений. В случае сфероидов с одинаковой ориентацией главных осей, вдоль одной из которых (с) направлено электрическое поле, эта формула может быть получена несколькими путями. Простейший

заключается в замене в формуле МГ для сферических включений [2] фактора деполяризации сферы  $1/3$  фактором деполяризации сфероиды  $0 < A_c(\xi) < 1$ , зависящим от аспектного отношения  $\xi$  и соответствующим ориентации электрического поля вдоль оси  $c$  сфероиды. Для ДП такого композига в направлении  $c$  формула МГ имеет вид [3]

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[ 1 + \frac{\eta}{(1 - \eta)A_c + \varepsilon_m/(\varepsilon_{inc} - \varepsilon_m)} \right]. \quad (1)$$

В полном соответствии с многочисленными экспериментальными данными [4] и результатами теоретических исследований [3, 5] при отсутствии или небольшой величине диэлектрических потерь рассчитанная по (1) ДП монотонно увеличивается с ростом  $\eta$ .

3. Гигантское увеличение диэлектрической проницаемости. При учете всегда имеющих у компонентов удельных проводимостей  $\gamma_{inc}$  и  $\gamma_m$  ДП включений  $\varepsilon_{inc} = \varepsilon'_{inc} + i\gamma_{inc}/\omega$  и матрицы  $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\gamma_m/\omega$  ( $\omega$  – круговая частота гармонического электрического поля) становятся комплексными и частотно-зависимыми. Подстановка комплексных величин  $\varepsilon_{inc}$  и  $\varepsilon_m$  в формулу (1) и анализ концентрационной зависимости комплексной ДП композига  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  показывает, что ход кривой  $\varepsilon'(\eta)$  становится немонотонным (рис.1). При  $\eta \rightarrow 0$  (или, в зависимости от отношения  $\gamma_{inc}/\gamma_m$ , при  $\eta \rightarrow 1$ ) имеет место гигантское (на порядок и более) увеличение статической ДП  $\varepsilon_0$  композига со сплюснутыми ( $\xi \ll 1$ ) сфероиды. Физический механизм гигантского диэлектрического усиления тот же, что в слоистых 2–2-композигах с последовательно соединен-

<sup>1)</sup>e-mail: turik@phys.rsu.ru

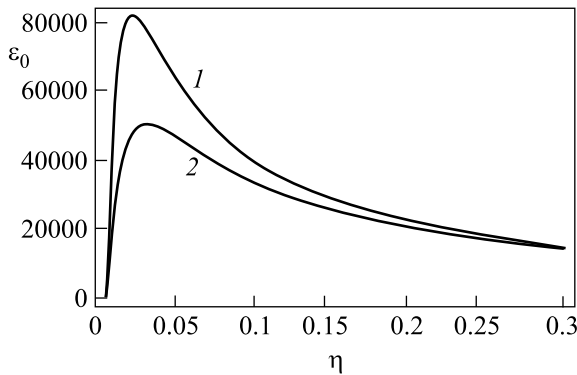


Рис.1. Зависимость статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  0–3-композиата от концентрации сплюснутых сфероидов для  $c/a = 0.01$ ,  $A_c = 0.9845$ ,  $\epsilon'_m = 500$ ,  $\epsilon'_{inc} = 5000$  при: 1 –  $\gamma_m = 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\gamma_{inc} = 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ; 2 –  $\gamma_m = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\gamma_{inc} = 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

ными слоями [6, 7]: так, например, при  $\eta \rightarrow 0$  на границах матрицы из сильно проводящего компонента с тонкими слабо проводящими сплюснутыми включениями происходит эффективное накопление свободного электрического заряда.

Гигантское увеличение ДП композиата наблюдается только на низких частотах. При увеличении же частоты  $\omega$  в системе происходит гигантская диэлектрическая релаксация, аналогичная максвелл-вагнеровской релаксации в слоистых 2–2-композиатах [6]. Диэлектрический спектр имеет дебаевский характер, время релаксации

$$\tau = \frac{(1 - \eta)A_c(\epsilon_{inc} - \epsilon_m) + \epsilon_m}{(1 - \eta)A_c(\gamma_{inc} - \gamma_m) + \gamma_m} \quad (2)$$

зависит от  $\eta$ ,  $A_c(\xi)$  и соотношений ДП и проводимостей включений и матрицы, а действительная часть  $\epsilon'$  резко различается на низких (статическая ДП,  $\omega\tau \ll 1$ ) и высоких ( $\omega\tau \gg 1$ ) частотах. Фрагмент частотных зависимостей ДП  $\epsilon = \epsilon'$  и проводимости  $\gamma = \omega\epsilon''$  композиата вблизи релаксационной частоты ( $\omega\tau \approx 1$ ) показан на рис.2. Видно плато ДП при  $\omega\tau \ll 1$ , резкое уменьшение  $\epsilon'$  и рост  $\gamma$  вблизи  $\omega\tau \approx 1$ . При дальнейшем увеличении частоты  $\epsilon \rightarrow \epsilon_\infty$ , причем отношение статической и высокочастотной ДП композиата  $\epsilon_0/\epsilon_\infty \rightarrow 160$ , то есть имеет место гигантская диэлектрическая релаксация. Таким образом, накопление объемного заряда на границах матрицы и включений можно использовать для создания материалов с очень большой ДП и гигантской диэлектрической релаксацией.

**4. Коллективный диэлектрический резонанс.** Другая возможность гигантского увеличения ДП 0–3-композиата, названная коллективным диэлектри-

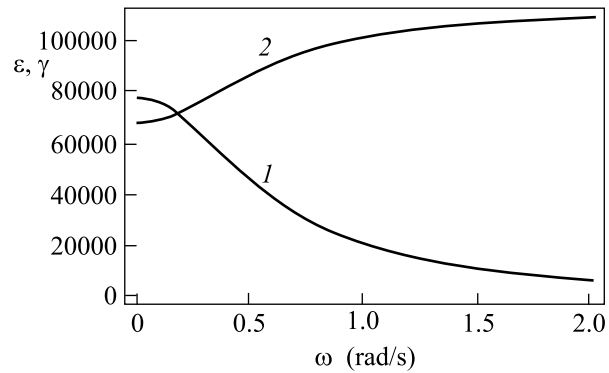


Рис.2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и проводимости  $\gamma = \omega\epsilon''$  0–3-композиата для  $\eta = 0.01$ ,  $c/a = 0.01$ ,  $A_c = 0.9845$ ,  $\epsilon'_m = 500$ ,  $\epsilon'_{inc} = 5000$ ,  $\gamma_m = 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\gamma_{inc} = 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ; 1 –  $\epsilon'$ , 2 –  $\gamma(10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})$

ческим резонансом, описана в недавно опубликованной работе Ораевского [8]. При коллективном резонансе в гетерогенном материале, составленном из погруженных в матрицу эллипсоидов, концентрационная зависимость  $\epsilon'(\eta)$  даже для действительных величин  $\epsilon_{inc}$  и  $\epsilon_m$  имеет резонансный характер:  $\epsilon \rightarrow \pm\infty$  при определенной критической концентрации включений  $\eta_c$ , зависящей от их формы и ДП  $\epsilon_{inc}$  и  $\epsilon_m$ . Такое поведение хорошо известно для твердых растворов сегнетоэлектриков и описывает морфотропный фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу [9], не наблюдающийся ни в обычных диэлектриках, ни в составленных из них композиатах. Как и в настоящей работе, в [8] использовалась формула МГ. Поэтому аномальное поведение  $\epsilon'(\eta)$ , как и другой сделанный в [8] вывод, что в случае матрицы из поглощающего материала при превышении  $\eta$  некоторого значения мнимая часть ДП композиата становится отрицательной ( $\epsilon'' < 0$ ), то есть композиат превращается в усиливающую среду, связываются с недостатками формулы МГ.

По нашему мнению, отличие наших результатов от [8] связано с тем, что в используемую Ораевским формулу МГ, которая, как легко показать, имеет вид

$$\epsilon = \epsilon_m \left[ 1 + \frac{\eta}{(A_c - \eta/3) + \epsilon_m/(\epsilon_{inc} - \epsilon_m)} \right], \quad (3)$$

вкралась досадная ошибка. В отличие от (1), в знаменателе формулы (3) вместо  $\eta A_c$  содержится член  $\eta/3$ , то есть в (3) наряду с фактором деполяризации сфероидов  $A_c$  используется фактор деполяризации сферы  $1/3$ , что искажает дипольное взаимодействие сфероидов и делает неправомерным использование (3) для сфероидальных включений. (Мы используем стандартные величины  $A_c$  [10], вдвое меньшие применя-

емых в [8].) Формула (3) совпадает с (1) только для сферических включений (при  $A_c = 1/3$ ) и при  $\eta \rightarrow 0$ . В обеих формулах (1) и (3) ДП могут быть комплексными. При расчетах по формуле (1) при положительных действительных частях ДП и  $0 < A_c < 1$  ни при каких концентрациях включений  $0 < \eta < 1$  знаменатель в нуль не обращается. Поэтому коллективный диэлектрический резонанс, как и появление отрицательных значений  $\varepsilon'' < 0$  композита, не должны иметь места.

В качестве иллюстрации на рис.3 приведены концентрационные зависимости действительных и мнимых частей ДП композита  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  для чис-

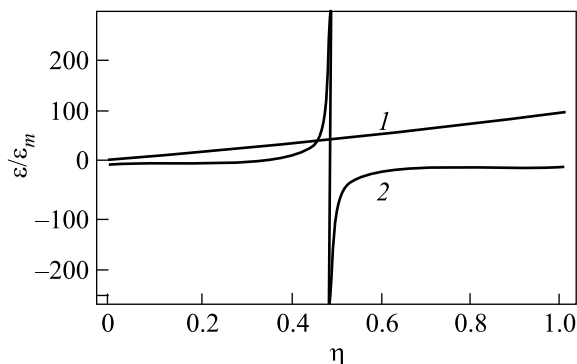


Рис.3. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости 0-3-композита от концентрации вытянутых сфероидов при  $\varepsilon''_{inc} = \varepsilon'_m = 0$ : 1 -  $\varepsilon'/\varepsilon'_m \times 10$  по формуле (1), 2 -  $\varepsilon''/\varepsilon'_m$  по формуле (3);  $c/a \approx 5.4$ ,  $A_c = 0.05$ ,  $\varepsilon'_{inc}/\varepsilon'_m = 10$

ленных значений  $\varepsilon_{inc}$ ,  $\varepsilon'_m$  и  $\varepsilon''_m$ , использованных в работе [8], показывающие отсутствие коллективного диэлектрического резонанса. Как видно из рис.3, при  $\varepsilon''_{inc} = \varepsilon''_m = 0$  рассчитанная по формуле МГ (1) ДП  $\varepsilon$  композита с вытянутыми сфероидами ( $\xi \approx 5.4$ ,  $A_c = 0.05$ ) монотонно увеличивается от  $\varepsilon_m$  при  $\eta = 0$  до  $\varepsilon_{inc}$  при  $\eta = 1$ . Предсказываемый формулой (3) острый резонанс:  $\varepsilon/\varepsilon_m \rightarrow \pm\infty$  при  $\eta_c = 0.483$  и отрицательные ДП композита при больших концентрациях включений  $\eta > \eta_c = 0.483$  в рамках приближения МГ не наблюдаются.

1. R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, *Mat. Res. Bull.* **13**, 525 (1978).
2. J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans. R. Soc.* **A203**, 385 (1904).
3. G. Vanhegyi, *Colloid & Polymer Sci.* **264**, 1030 (1986).
4. T. Furukawa, K. Ishida, and E. Fukada, *J. Appl. Phys.* **50**, 4904 (1979).
5. C-W. Nan, *Phys. Rev.* **B63**, 176201 (2001).
6. A. V. Turik and G. S. Radchenko, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 1188 (2002).
7. Г. С. Радченко, А. В. Турик, *ФТТ* **45**, 1676 (2003).
8. А. Н. Ораевский, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 8 (2003).
9. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др., *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Л.: Наука, 1985.
10. А. П. Виноградов, *Электродинамика композитных материалов*, М.: Эдиториал УРСС, 2001.