

06

Экспериментальное исследование влияния проводящих фрактальных фаз на диэлектрическую проницаемость композитов

© В.А. Соцков

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия
e-mail: sozkov_va@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 16 ноября 2012 г.)

Экспериментально исследована зависимость диэлектрической проницаемости ряда модельных систем от удельного объемного сопротивления. На основе анализа экспериментальных данных предложено к рассмотрению явление фрактальной поляризации. Рассмотрена качественная модель релаксационных явлений для нового вида поверхностной поляризации, которая может быть рассмотрена как логическое продолжение маквелл–вагнеровской поляризации на проводящие фракталы.

Введение

Изучение диэлектрических свойств гетерогенных систем является актуальной задачей для физики диэлектриков [1–3]. Одной из основных задач этих исследований является восстановление функциональной зависимости эффективной электрической проницаемости системы ε от электрических параметров отдельных компонентов. Поведение ε для макросистем обычно рассматривается согласно эффекта максвелл–вагнеровской поляризации [1–3]. Вагнер дал приближенное решение важной практической задачи изолятора с включениями электропроводящих примесей [2]. Причем примеси должны иметь конкретные величины проводимостей и диэлектрических проницаемостей. Однако для практических целей привлекателен случай, когда в высокоомной матрице имеются металлические или им подобные проводящие включения, для которых величина ε в данном случае не определена. Данная ситуация интересна в свете публикаций о метаматериалах и их свойствах [4,5]. Важным фактором является и то, что при образовании фрактальных образований влияние на электрические параметры оказывает контактное сопротивление между отдельными частицами [6,7]. Рассматриваемый случай не может быть описан с позиций эффекта максвелл–вагнеровской поляризации, как и некоторые другие случаи для макросистем [2].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование диэлектрической проницаемости композита с хорошо проводящими включениями и формулирование качественной теоретической модели.

Методика эксперимента

Основной идеей настоящей работы было создание и исследование ряда композитов, в которых можно было исследовать фрактальные цепи с разными сопротивлениями. В качестве проводников использовались частицы графита, железа и алюминия. В этом случае, изменяя концентрацию проводника, можно изменять со-

противление композита в широких пределах. Методика изготовления образцов достаточно подробно описана в [8]. Фактически образец представлял конденсатор, внутри которого находился застывший расплав парафина-наполнитель с необходимой концентрацией наполнителя. С увеличением концентрации проводящей фазы сопротивление композита уменьшалось. Технология изготовления образцов была разработана так, чтобы с одной стороны избежать значительного испарения парафина, которое неизбежно при длительном перемешивании и высокой температуре расплава, а с другой — получить повторяющиеся электрофизические параметры для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Измерения электрофизических параметров производились по стандартным методикам. Следует учитывать, что диэлектрическая проницаемость ε это комплексная величина

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости в настоящей работе определялась как отношение емкостей [3,9]:

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0} \quad (2)$$

где C_0 — емкость пустой ячейки (воздушное заполнение) [3], C_x — емкость образца при концентрации проводящей фазы x . Мнимая часть диэлектрической проницаемости определялась как величина [7]:

$$\varepsilon'' = \operatorname{tg} \delta \varepsilon' = \frac{1}{Q} \varepsilon' \quad (3)$$

где Q — добротность конденсатора.

Добротность конденсатора определялась для схемы параллельного соединения конденсатора и сопротивления по стандартной методике. Замеры емкости и добротности производились на частоте 1 кГц. Исходя из вышеизложенных соображений и отдавая приоритет простоте изготовления образцов, были выбраны материал для матрицы — парафин нефтяной твердый

П 1, материалы для наполнителей: термографит — препарат коллоидно-графитовый сухой С-1 с основным размером частиц $4 \cdot 10^{-6}$ м, железо „ч“ основной размер частиц $6 \cdot 10^{-6}$ м, алюминий „ч“ основной размер частиц $10 \cdot 10^{-6}$ м после просеивания. Контактное сопротивление частиц графита считалось близким к нулю [7]. Оценка сопротивления оксидных оболочек на зернах алюминия и железа производилась из нижеследующих соображений. Как известно, оксидная пленка на поверхности железа имеет химический состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10,11] и может иметь различное сопротивление. В настоящей работе величина ρ окисла железа определялась экспериментально для порошкообразного Fe_2O_3 „ч“, которое хранилось в аналогичных условиях с железом $\rho = 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ и принималось равной сопротивлению оболочки частицы железа.

Алюминий на воздухе образует тонкую, но достаточно плотную, прочную и высокоомную пленку, которая находит широкое техническое применение [9]. Для порошкообразного оксида алюминия „ч“ было экспериментально определено $\rho = 1 \cdot 10^{9.5} \Omega \cdot \text{m}$ и принималась за оценку величины сопротивления оксидной оболочки. Удельное сопротивление парафина (матрицы) [5] $\rho = 1 \cdot 10^{10.5} \Omega \cdot \text{m}$.

Результаты исследований

Основные результаты представлены на рис. 1–4. Как видно из этих рисунков, с ростом сопротивления (уменьшением содержания проводящего компонента) величины ε' и ε'' уменьшаются. Причем характер зависимости $\lg \varepsilon = f(\lg \rho)$ весьма различен.

Минимальные сопротивления образцов определялись возможностью получения монолитных образцов и контактным сопротивлением между частицами. На рис. 1 с уменьшением ρ происходит рост как ε' , так и ε'' . Причем $\text{tg } \delta \gg 1$, т.е. потери энергии в измерительном конденсаторе очень велики.

В системе парафин-железо $\text{tg } \delta \approx 1$, т.е. $\delta \approx \pi/4$ и кривые $\lg \varepsilon'' = \lg \rho$ и $\lg \varepsilon' = \lg \rho$ практически совпадают.

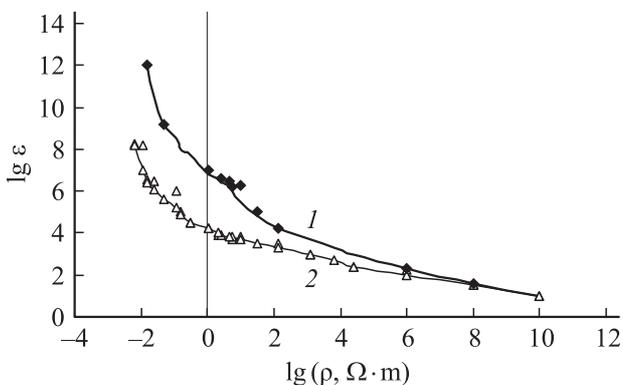


Рис. 1. Логарифмическая зависимость диэлектрической проницаемости от удельного объемного сопротивления для композита парафин-графит: 1 — $\lg \varepsilon'' = \lg \rho$, 2 — $\lg \varepsilon' = \lg \rho$.

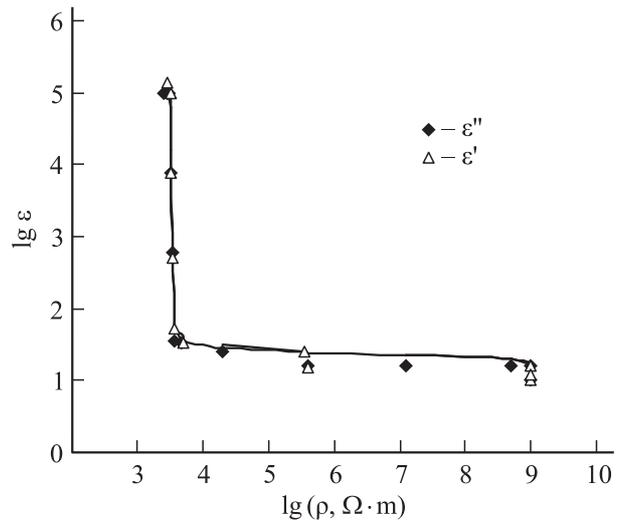


Рис. 2. Логарифмическая зависимость диэлектрической проницаемости от удельного объемного сопротивления для композита парафин-железо.

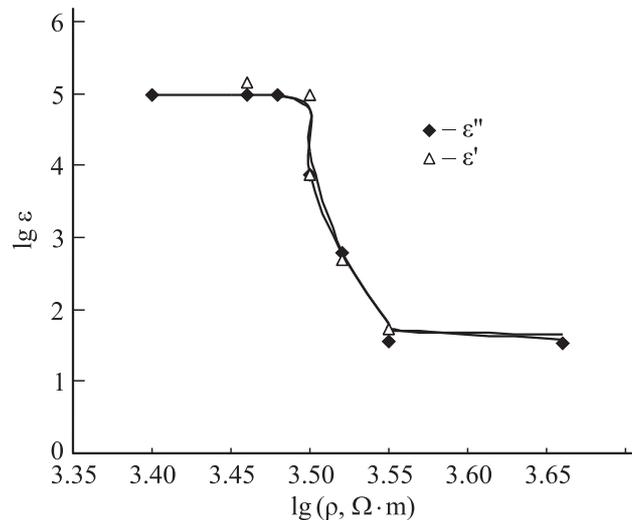


Рис. 3. Логарифмическая зависимость диэлектрической проницаемости от удельного объемного сопротивления для композита парафин-железо, выделен участок интенсивного роста из рис. 2.

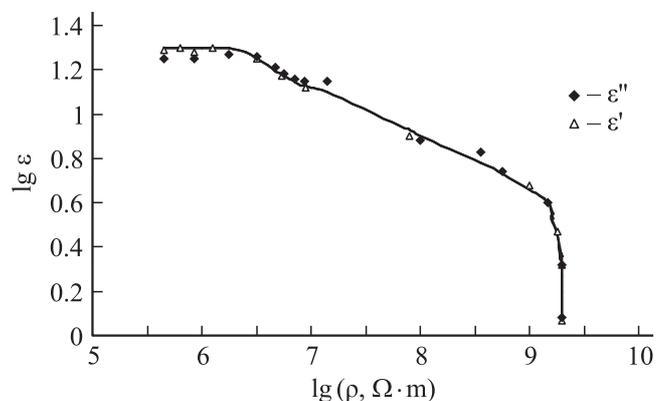


Рис. 4. Логарифмическая зависимость диэлектрической проницаемости от удельного объемного сопротивления для композита парафин-алюминий.

На рис. 3 изображен участок интенсивного роста $\lg \epsilon$ из рис. 2.

Как видно из рис. 3, участок интенсивного роста сменяется участком насыщения.

Для рис. 3, участок возрастания до $\lg \rho \approx 9$ можно объяснить введением вместе с Al и Al_2O_3 , который имеет $\epsilon' = 10$ [12], затем участок роста и насыщения. Анализируя характер кривых рис. 1–4, можно сказать, что максимально достижимые величины ϵ' и ϵ'' пропорциональны контактным проводимостям созданного ряда композитов, а для графита с минимальным контактным сопротивлением вообще не имеют участка насыщения. Общими признаками для рис. 2–4 является существование участков роста и насыщения. Для композита парафин-железо участок роста более выражен, чем для композита парафин-алюминий.

Обсуждение полученных результатов

Обычно при рассмотрении максвелл–вагнеровской релаксации рассматривается двуслойная модель при параллельных соединениях конденсаторов и сопротивлений и при этом получаются зависимости [2]

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon'_\infty k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5)$$

$$\epsilon'_\infty = \epsilon'_1 \left[1 + \frac{3x(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2} \right], \quad (6)$$

$$k = \frac{9x\epsilon'_1}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2}, \quad (7)$$

$$\tau = \frac{\epsilon_\infty(2\epsilon'_1 + \epsilon'_2)}{\sigma_2} = \epsilon_\infty(2\epsilon'_1 + \epsilon'_2)\rho_2, \quad (8)$$

где ϵ'_1, ϵ'_2 — действительная часть диэлектрической проницаемости соответственно матрицы и включения, σ_1, σ_2 — удельная проводимость соответственно матрицы и включения, ρ_2 — удельное сопротивление включения, ϵ_∞ — диэлектрическая постоянная на высоких частотах, τ — время релаксации, ω — частота.

Из (8) следует, что время релаксации прямо пропорционально удельному сопротивлению включения, а ϵ' и ϵ'' зависят от τ . Таким образом, в рамках модели максвелла–вагнера зависимость $\epsilon = f(\rho)$ вполне очевидна, однако аналитически для металлических включений не реализуема из-за величины диэлектрической проницаемости. К сожалению, аналитическое выражение в координатах $\epsilon = f(\rho)$ для рассматриваемого случая не представляется возможным. Для возможного определения ϵ' для композитов с металлическими включениями аналитическим методом был использован метод компактных групп [13]. При этом подразумевалось, что концентрация проводящего компонента пропорциональна проводимости композита, и подобным образом можно

произвести сравнительные исследования по совпадаемости результатов. Под группами подразумеваются группы примесей, которые вводятся в матрицу [13]:

$$\epsilon' = \epsilon_1 \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum_{a=1}^s x_a \alpha_a}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_{a=1}^s x_a \alpha_a}, \quad (9)$$

где ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость матрицы, x_a — объемная концентрация a -компонента, α_a — эффективная поляризуемость a -компонента. При этом будем считать дисперсные частицы однородными эллипсоидами с проницаемостью ϵ_a и объемом v_a , тогда [13]

$$\alpha_a = \frac{3}{4\pi} v_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{2\epsilon_0 - \epsilon_a}. \quad (10)$$

Для проводящих частиц железа величина ϵ_a принималась стремящейся к бесконечности [14]. Для расчетов для композита парафин- Fe_2O_3 использовались величины: для Fe_2O_3 $\epsilon' = 10$, которая была получена в работе [15], для парафина $\epsilon' = 2.1$ [10]. На рис. 5 представлены концентрационные зависимости $\lg \epsilon' = \lg x$ для систем парафин-железо, парафин-алюминий и расчетная кривая по методу компактных групп.

Кривая 1 как по форме, так и по величинам $\lg \epsilon'$ не имеет ничего общего с расчетной кривой 3. Как видно из рис. 5, относительное сходство существует между расчетной кривой и экспериментальной для парафин-алюминия. Подобная ситуация может быть объяснена с точки зрения возможности образования проводящих цепей внутри фрактала. Порошковый алюминий имеет поверхностный слой из Al_2O_3 , который служит хорошим изолятором и препятствует образованию проводящих цепей, и снижению проводимости системы. В противоположность алюминию железо способно образовывать проводящие цепи и резко снижать проводимость системы.

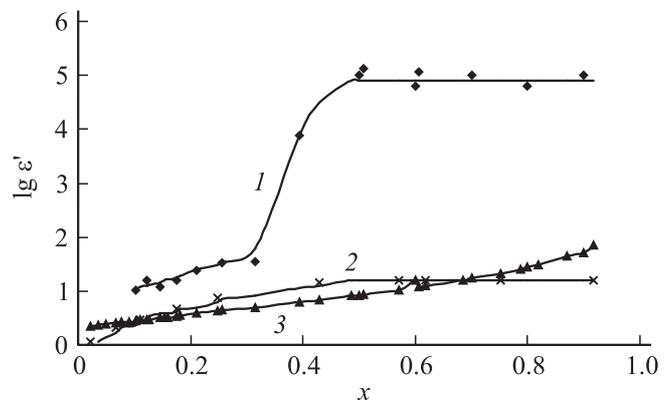


Рис. 5. Концентрационная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' : 1 — парафин-железо, 2 — парафин-алюминий, 3 — расчет по формулам (9), (10) для системы парафин-металл. X-объемная концентрация наполнителя.

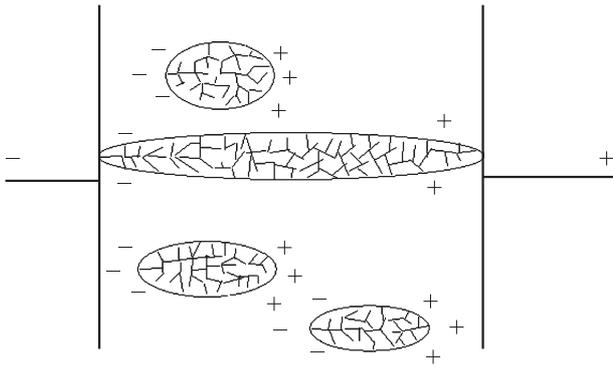


Рис. 6. Гипотетическое строение фрактальных проводящих структур в композите.

Таким образом, проводимость цепей во фракталах и контактное сопротивление между частицами становятся определяющими факторами в характере зависимостей $\lg \varepsilon' = \lg \rho$, $\lg \varepsilon'' = \lg \rho$. Кроме того, необходимо учесть возможность протекания заряда через емкостное сопротивление. Емкость образуется между двумя и более частицами, в которой находятся окислы металлов. Поскольку большая часть полученных результатов не укладывается в рамки известных моделей, то можно предположить существование особого эффекта — фрактальной поляризации. Хорошо известным является факт зависимости свойств композита от фрактального строения [16]. Внутри кластера сохраняется индивидуальность отдельных частиц. Однако со стороны кластер представляется как образование с качественно новыми свойствами, которые отсутствуют у отдельных, составляющих частиц. В связи с исследованиями геометрии кластеров возник новый термин — фрактальный кластер, представляющий ассоциацию связанных между собой частиц, имеющих фрактальное строение. Рассмотрим гипотетическую модель, наиболее близкую к используемой в эксперименте, которая изображена на рис. 6.

Это образец из диэлектрика, который содержит фрактальные проводящие включения. При введении понятия диэлектрической проницаемости обычно оговаривается понятие изотропности вещества [17] и малые возможные отклонения. Однако, при рассмотрении композитов, особенно содержащих проводящую фазу, это условие существенно нарушается. По сути дела мы имеем ярко выраженные анизотропные свойства в проводимости, теплопроводности и т.д. Причем учесть эту анизотропию, как например, в кристаллах невозможно из-за хаотического расположения фрактальных структур, которые образуют различные фазы. Линейное соотношение

$$D = \varepsilon E, \quad (11)$$

где D — электрическая индукция, E — напряженность электрического поля, автоматически переносится на более сложные случаи, несмотря на имеющуюся оговорку о возможной более сложной зависимости [15]. Наиболее

четко проследить нелинейность этого процесса можно на соотношении

$$P = \alpha E, \quad (12)$$

где α — поляризуемость, P — поляризация.

Как известно [14], нормальная составляющая P_n — это количество электричества, смещаемое при поляризации через единичную площадку в направлении нормали к ней. Эта интерпретация справедлива и в случае неоднородной поляризации. Зависимость

$$\alpha = f(Z), \quad (13)$$

где $Z = R + jx$, R — активное сопротивление, x — реактивное сопротивление, автоматически влечет зависимость $\varepsilon = f(Z)$, так как $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$.

Рассмотрим несколько возможных вариантов поведения системы.

Первый вариант: порог перколяции еще не наступил и нет сквозной проводимости между электродами, т.е. в образце содержатся включения только вида 1. При приложении внешнего поля ориентация полярных молекул диэлектрика изменяется по отношению к первоначальной, но такие смещения в твердом теле ничтожны и имеют вполне определенное время релаксации [14]. Совсем другая картина во фрактальном включении металлического типа: время релаксации в самой частице практически очень мало, поляризация, а следовательно, и поляризуемость зависят только от величины E и могут принимать очень большие значения, поскольку в самих частицах включения в результирующее поле равно нулю. Рассмотрим процессы во фракталах как единого целого. В механизме поляризации всего фрактального включения как единого целого на первый план выходит контактная проводимость между частицами. Токи, протекающие по фракталу, зависят как от активной составляющей проводимости между частицами, так и реактивной (емкостной и индуктивной) в целом по фракталу. Таким образом, следует зависимость как P , так и α от комплексной проводимости фрактала. Причем эта зависимость для каждого фрактала своя. Участок возрастания (рис. 1–4) может быть рассмотрен как процесс оптимизации проводимости фракталов, связанный с увеличением концентрации примеси. После чего наступает участок насыщения. Участок насыщения определяется именно контактным сопротивлением, о чем говорит ранее отмеченная пропорциональность между предельными значениями ε и величинами контактных сопротивлений. Для композита парафин-графит контактного сопротивления между частицами практически нет и поэтому порог перколяции наступает гораздо раньше, чем для двух других рассмотренных систем. При этом существует большое количество перколяционных кластеров и процессы происходят в основном по второму варианту.

Второй вариант: порог перколяции наступил и существует сквозная проводимость между электродами, т.е. в образце содержатся включения вида 1 и 2. При

наступлении порога перколяции, кроме включений вида 1, появляется одно или несколько включений вида 2, которое замыкает оба электрода. Однако электрическая связь между электродами существенно отличается от идеальной, т.е. сопротивление проводящей цепочки не равно нулю, как в математических моделях перколяции. Комплексный характер сопротивления между отдельными частицами сохраняется. Это означает, что при переменном напряжении на электродах конденсатора перезаряд перколяционного кластера происходит через значительные активные и емкостные сопротивления и токи смещения могут быть значительны. Процесс перезаряда перколяционного кластера также вносит свой вклад в увеличение обеих частей диэлектрической проницаемости.

Выводы

1. Экспериментально исследована зависимость диэлектрической проницаемости от удельного сопротивления композита для ряда модельных систем и рассмотрены особенности этих кривых.

2. Общими признаками для композитов диэлектрик-металл с диэлектрической оболочкой являются существование участков роста и насыщения.

3. Показано, что максимально достижимые величины ϵ' и ϵ'' пропорциональны контактному проводимостям созданного ряда композитов, а для графита с минимальным контактным сопротивлением вообще не имеют участка насыщения.

4. Расширено понятие поверхностной поляризации и предложена качественная модель фрактальной поляризации. Отличие данной модели от маквелл-вагнеровской заключается во введении в модель релаксации комплексного сопротивления между частицами и рассмотрении фрактала как единого объекта при поляризации. Применение предложенной модели позволяет более эффективно анализировать электрофизические свойства композитов диэлектрик-металл.

Список литературы

- [1] Турик А.В., Гармашев С.И. // ФГТ. 2011. Т. 53. Вып. 6. С. 1129–1132.
- [2] Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / Пер. с англ. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
- [3] Хинтель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ, 1960. 440 с.
- [4] Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C., Nemat-Nasser S.C., Schultz S. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. N 18. P. 4184–4187.
- [5] Вендик И.Б., Вендик О.Г. // УФН. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 3–28.
- [6] Гуль В.Е., Шенфельд Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. С. 37.
- [7] Соцков В.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 107–109.
- [8] Соцков В.А., Борисов В.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 103–107.
- [9] Пасынков В.В. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1980. С. 155–160.
- [10] Петров А.М., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1963. С. 63.
- [11] Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 200.
- [12] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 1005.
- [13] Сушко М.Я., Криськив С.К. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 3. С. 97–101.
- [14] Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. III. Электричество. М.: Наука, 1977. С. 59.
- [15] Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269.
- [16] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
- [17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 58.