

и сделаем два плохо обоснованных предположения.

1). Разность величин, стоящих под интегралом в правой части формулы (11) отлична от нуля только в областях, занятых примесными включениями.

2). Вычисленный этот интеграл по суммарному объему V_1 , занятому полупроводниковыми включениями, будет пропорционален величине среднего поля $\langle \mathbf{E} \rangle$ и не содержат неопределенных величин.

Воспользуемся этой схемой для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости нашего композита в предельном случае ($\omega \cdot \tau \rightarrow \infty$). Будем считать, что N_1 одинаковых плохо проводящих диэлектрических шаров с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , хаотически разбросаны в диэлектрической среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 и что соседство других шаров не искажает поле внутри каждого из шаров. Поскольку напряженность поля внутри шаров E_1 определена формулой (10) и внутри шаров $\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot \mathbf{E}_1$, то правая часть равенства (11) легко вычисляется:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{D} - \epsilon_0 \cdot \epsilon_2 \cdot \mathbf{E} \rangle &= \frac{1}{V} \cdot N_1 \cdot \frac{4\pi \cdot r_0^3}{3} \cdot \epsilon_0 \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot \mathbf{E}_1 = \\ &= c \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{3\epsilon_2 \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_0 \end{aligned}$$

(14)

Величина $c = 4\pi \cdot r_0^3 \cdot N_1 \cdot (3V)^{-1}$ в (14) соответствует объемной концентрации примеси. Воспользовавшись вторым предположением процедуры усреднения и считая $\langle \mathbf{E} \rangle = \tilde{\mathbf{E}}_0$, нетрудно из (12)-(14) получить выражение для искомой эффективной относительной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_2 + c \cdot 3 \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \cdot \epsilon_2 \quad (15).$$

Это равенство совпадает с формулой (9.7) монографии [1], а в книгах оно называется формулой Вагнера.

Для вычисления тем же методом усреднения ϵ_{eff} в другом предельном случае $\omega \cdot \tau \ll 1$ нужно иметь в виду, что поле внутри шаров равно нулю и, следовательно, вектор индукции равен вектору поляризации (дипольному моменту, отнесенному к единице объема), т.е. $\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_2 \cdot 3 \cdot \tilde{\mathbf{E}}_0$. Таким образом, в этом случае

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_2 + c \cdot 3 \cdot \epsilon_2 \quad (16)$$

2. Модель хорошо проводящих вытянутых эллипсоидов в диэлектрической матрице

В предыдущем разделе была рассмотрена задача об искажении однородного электрического поля, вызванном помещением шарообразного полупроводника с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_1 и проводимостью σ_{per} в диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 .

Если примеси имеют форму эллипсоида вращения с полуосями a, b ($a > b$), то соответствующее обобщение формул (9), (10) выглядят особенно просто, если одна из главных осей тензора поляризуемости этого эллипсоида (имеющая коэффициент деполяризации n_z) направлена по внешнему полю. Для случая большой проводимости ($\omega \cdot \tau \ll 1$)

$$E_1 \approx 0, \quad \mathbf{D} \approx \left(\frac{4\pi \cdot a \cdot b^2}{3} \right) \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_2 \cdot \tilde{\mathbf{E}}_0}{n_z} \quad (17)$$

Известно, что для трех главных значений $n_x^{-1}, n_y^{-1}, n_z^{-1}$ тензора поляризуемости эллипсоида, зависящих только от отношения длин полуосей b/a , справедливы соотношения:

$$n_x + n_y + n_z = 1, \quad n_\gamma \geq 0, \quad \gamma = x, y, z \quad (18)$$

Для шара ($a = b$) из соображений симметрии очевидно, что

$$n_x = n_y = n_z = \frac{1}{3}, \quad (19)$$

и поэтому формула (17) переходит при ($a = b$) в формулу (9). Другой предельный случай $a \rightarrow \infty$ соответствует переходу к вытянутому

вдоль направления полуоси a цилиндру, для которого по оси «вытяжения» значение $n = 0$, а для двух других направлений $n = 0,5$. В случае, когда ось вращения эллипсоида Z направлена по большей полуоси $a > b$ величины главных значений тензора поляризуемости определяются через элементарные функции:

$$n_z = \frac{1-e^2}{e^3} \cdot \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+e}{1-e} - e \right), \quad n_x = n_y = \frac{(1-n_z)}{2}, \quad e = \left(1 - \frac{b^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (20)$$

В общем случае произвольной ориентации главных осей проводящего эллипсоида вращения относительно поля \mathbf{E}_0 вектор поляризации эллипсоида \mathbf{P} связан с полем через тензор поляризуемости $\hat{\beta}$:

$$\mathbf{P} = \hat{\beta} \cdot \mathbf{E}_0 \quad (21)$$

При суммировании по хаотически направленным эллипсоидам для среднего вектора поляризации $\bar{\mathbf{P}}$ в силу отсутствия анизотропии должна возникнуть связь

$$\bar{\mathbf{P}} = \bar{\beta} \cdot \mathbf{E}_0, \quad (22)$$

где $\bar{\beta}$ уже скалярная величина. Поскольку сумма диагональных элементов симметричного тензора $\hat{\beta}$ является инвариантом относительно любых поворотов осей, а приведенные к главным осям элементы $\hat{\beta}$ известны, то величина $\bar{\beta}$ определяется как

$$\bar{\beta} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{n} + \frac{2}{1-n} + \frac{2}{1-n} \right) \quad (23)$$

Легко заметить, что предельный случай шаров из (19) следует $\bar{\beta} = 3$.

Величина n определяет коэффициент деполяризации вдоль оси вращения эллипсоида, зависит от отношения полуосей и выражается через элементарные функции:

для вытянутого эллипсоида (вращение вокруг большой оси)

$$n = \frac{1-e^2}{e^3} \cdot \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+e}{1-e} - e \right), \quad e = \left(1 - \frac{b^2}{a^2} \right)^{1/2}, \quad (24)$$

для сплюснутого эллипсоида (вращение вокруг малой оси)

$$n = \frac{1 + e_*^2}{e_*^3} \cdot (e_* - \arctg e_*), \quad e_* = \left(\frac{a^2}{b^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (25)$$

Для коэффициента средней поляризуемости $\bar{\beta}$, согласно формулам (23)-(25), общим свойством является его существенный рост при уменьшении величины b/a , что приведено на рис. 1.

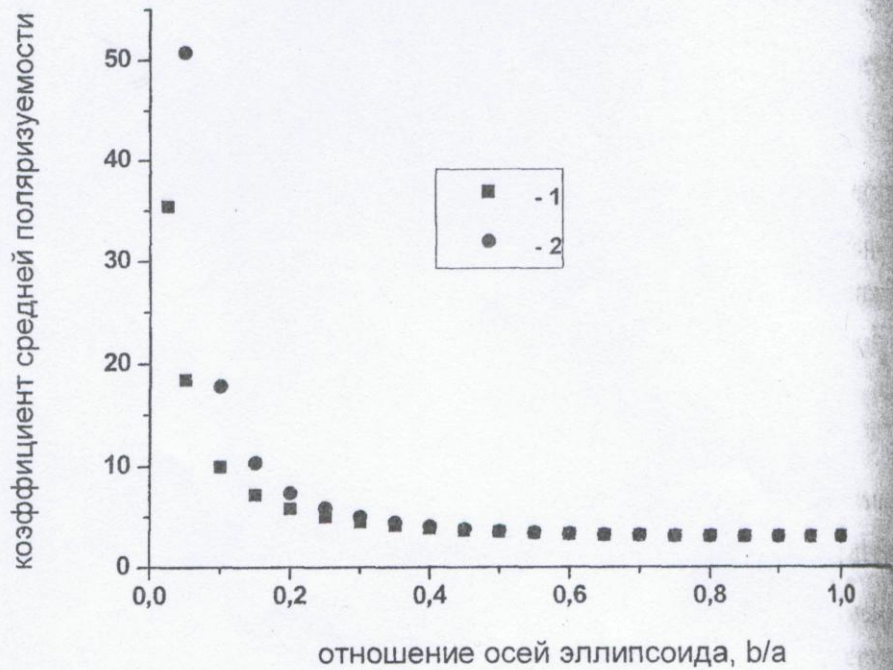


Рис.1 Зависимость коэффициента средней поляризуемости $\bar{\beta}$ от отношения осей проводящих эллипсоидов: 1 – сплюснутых и 2 – вытянутых.

Если повторить вывод формулы (16) для примесей в виде шариков для эллипсоидальных включений, то получим для эффективной диэлектрической проницаемости формулу

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 + c \cdot \bar{\beta} \cdot \varepsilon_2 \quad (26)$$

Надо заметить, что полученное соотношение (26) является скорее одним из возможных определений эффективной диэлектрической проницаемости, нежели строгой формулой. Можно привести соображения в пользу другого определения

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 + c \cdot \bar{\beta} \cdot \varepsilon_{eff} \rightarrow \varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 \cdot (1 - c \cdot \bar{\beta})^{-1} \quad (27)$$

При малых $c \cdot \bar{\beta}$ формулы (26) и (27) дают примерно равные значения, но выражение (27) свидетельствует о качественных изменениях при $c \cdot \bar{\beta} - 1 \rightarrow 0^-$, что может быть полезным для задач перколяции.

Перейдем к описанию эксперимента. Изготовление экспериментальных образцов модельного диэлектрика на основе парафина П-2 и проводящего порошка технического углерода (сажи) П-803 с заданной массовой концентрацией для проведения исследований и тестовых экспериментов проводилось следующим образом. В стакане емкостью 300 мл из химического стекла на магнитной мешалке с подогревом проводилось смешивание парафина с техническим углеродом при температуре 80°C . В стакан помещалось 50 г парафина П2 и после плавления парафина мешалка включалась и производилось медленное высыпание в расплавленный парафин (за время порядка 30 секунд при непрерывной работе мешалки) навески технического углерода необходимой массы. Через 1 час после начала смешивания модельный диэлектрик был готов для измерения проводимости и диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость измерялись с помощью специально изготовленной ячейки, которая заполнялась расплавленным модельным диэлектриком, после остывания которого, ячейка подключалась к измерителю емкитанса В7-20. Измерялось значение емкости ячейки, заполненной модельным диэлектриком, и вычислялась относительная диэлектрическая проницаемость этого диэлектрика.

Перейдем к сравнению модели (26) с данными эксперимента. Оказывается, что дополнительное предположение об увеличении «вытянутости» или «сплюснутости» частиц проводящих примесей с ростом их концентрации позволяет «объяснить» рост диэлектрической проницаемости композита при увеличении концентрации примесей.

Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными дает хорошее согласие при предположении о зависимости отношения

полуосей примесных эллипсоидов от их концентрации C_m в образце при существовании линейной регрессии

$$\frac{b}{a} = \alpha - \beta \cdot c_m \quad (28)$$

Параметры регрессии (28) приведены в таблице 1.

Таблица 1

№№ п/п	Характеристики параметров	Параметры для вытянутых эллипсоидов			Параметры для сплюснутых эллипсоидов		
		Параметр α	Параметр β	R ²	Параметр α	Параметр β	R ²
Exp1	Значение	0,074	0,436	0,71	0,031	0,234	0,66
	Стандартная ошибка	0,007	0,105		0,004	0,063	
	t-статистика	10,80	4,16		7,42	3,71	
	P-Значение	0,00	0,00		0,00	0,01	
Exp2	Значение	0,087	0,574	0,77	0,039	0,328	0,72
	Стандартная ошибка	0,008	0,120		0,005	0,078	
	t-статистика	11,10	4,79		7,73	4,24	
	P-Значение	0,00	0,00		0,00	0,00	

Все коэффициенты значимы с уровнем надежности 0,99, о чем говорят данные t-статистики и соответственные значения P-уровня. Коэффициент детерминации также вполне приличный для такого рода экспериментальных данных. Продолжая регрессии в область $c = 0$, получим, что при очень малых концентрациях примеси имеют отношение полуосей 0,07-0,09 при предположении вытянутости, и 0,03-0,04 при предположении сплюснутости. Сделать вывод о предпочтительности того или иного типа эллипсоидов не представляется возможным. Нельзя исключить также существование одновременно обоих типов эллипсоидов с соответствующими вероятностями, поскольку эффекты от обоих типов включений примерно одинаковы.

Сравнение теоретической модели (26), (28), предполагающей рост «вытянутости» или «сплюснутости» частиц проводящих примесей с ростом их концентрации, с вычислениями, прямо следующими из экспериментальных данных, показано на рис. 2.

использованы результаты проекта «Исследование и разработка методов обеспечения функциональной безопасности и электромагнитной совместимости космических систем», выполненного в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2012 году.

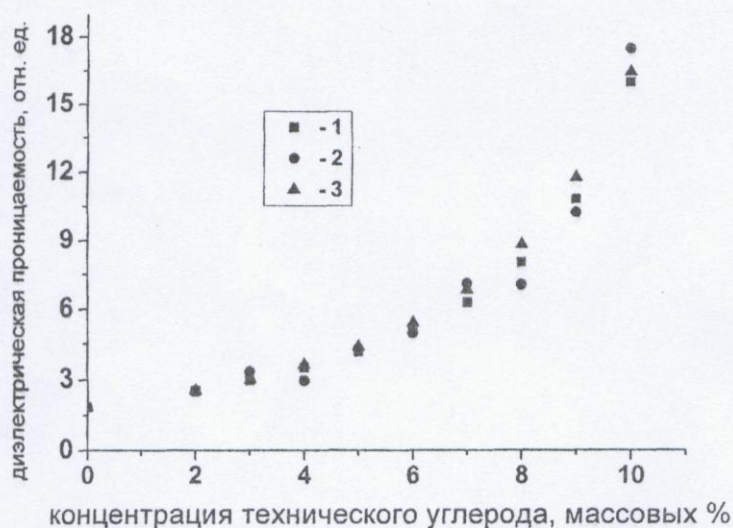


Рис.2. Зависимость расчетной относительной диэлектрической проницаемости (кривая 1, модель вытянутых эллипсоидов), экспериментально определенной (кривая 2) и рассчитанной в приближении модели сплюснутых эллипсоидов (кривая 3) от массовой концентрации технического углерода.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. – 620 с.
2. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 208 с.
3. Снарский А.А., Безсуднов И.В., Севрюков В.А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах: от теории среднего поля до перколяции. – М.: Издательство ЛКИ, 2007. – 304 с.
4. Федюнин П.А., Дмитриев Д.А., Воробьев А.А., Чернышов В.Н. Микроволновая термовлагодетрия / Под общ.ред. П.А. Федюнина. М.: «Издательство Машиностроение-1», 2004. 208 с.
5. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. Учебное пособие для студентов химического факультета МГУ по специальности «Композиционные наноматериалы». Москва 2010. 99 с.