

УДК 537.226; 538.915

© 2008 г. **И.Е. Еремин**, канд. физ.-мат. наук,
О.В. Жилиндина
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОКЕРАМИК. III

Рассматривается возможность имитационного моделирования диэлектрических спектров промышленных образцов композиционных электрокерамик в области упругой электронной поляризации. Представлены итоговая методика и результаты компьютерного моделирования диэлектрических спектров керамик с оценкой их адекватности реально наблюдаемым свойствам.

Введение

Всякая керамика представляет собой в той или иной степени перспективный конструкционный материал. Таким образом, всестороннее исследование физических свойств любых представителей этого класса конденсированных сред, несмотря на тысячелетнюю историю использования керамики как таковой, остается актуальной проблемой, особенно с точки зрения технических наук. Отметим, что в области атомной и термоядерной энергетики промышленные образцы электрокерамик используются наравне со специальными сталями, применяемыми даже в активных зонах реакторов. В свою очередь, традиционная процедура выбора компонентного состава керамик, призванного обеспечить их желаемые эксплуатационные свойства, обычно реализуется в рамках многошаговой технологии. При этом оценка влияния процентного содержания компонентов на конечные характеристики композиционного образца проводится на базе результатов многочисленных и однообразных физических экспериментов, что вызывает излишние затраты как материальных, так и временных ресурсов.

Сложившаяся ситуация может быть кардинально изменена с помощью проведения предварительного имитационного моделирования спектральных свойств виртуальных прототипов реально создаваемых материалов. Очевидно, что достоверность выявления особенностей парадигмы «состав – структура – свойства», исследуемых на основании проводимых расчетов, целиком и полностью определяется эффективностью используемых математических моделей.

Общая характеристика промышленных электрокерамик

Как известно, любой керамический диэлектрик является многокомпонентной системой, состоящей из кристаллической, стекловидной и газовой фаз веще-

ства. При этом систематизировать общие характеристики электротехнических материалов данного класса по признаку «свойство» оказывается достаточно сложно, так как разнообразие их функциональных качеств не позволяет выявить минимальное количество общих признаков. Таким образом, наиболее распространенная классификация электротехнических керамик обычно проводится по признаку «состав», – например, корундовая, кварцевая, стеатитовая, кордиеритовая керамики и т.д. [1].

Корундовая керамика представляет собой высокоглиноземистые материалы, имеющие массовую долю оксида алюминия Al_2O_3 (корунда) – от 70 до 100 процентов. К ней относятся промышленные образцы электрокерамик МК (микролит), ГБ-7 и 22ХС. Кварцевая керамика характеризуется высоким содержанием оксида кремния SiO_2 (кварца) на фоне присутствия достаточно весомой доли Al_2O_3 . Представителями материалов данного типа являются электротехнические фарфоры М-23 и УФ-46. Стеатитовые керамики формируются на основе окислов MgO и SiO_2 . К ним относятся композиционные материалы СПК-2, СПК-5, ТК-21, ТПК, СБ-1, СК-1, СНЦ и СПБ. Кордиеритовая керамика образуется на базе оксидных систем $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, например, это материалы Л-24, К-2, К-4, КДИ-2, КП-2.

Химические составы ряда промышленных образцов композиционных электротехнических керамик, выбранных в качестве объектов проводимого исследования, классифицированы относительно процентного содержания их компонентов (табл. 1).

Таблица 1

Компоненты	Промышленные образцы [1]				
	МК	ГБ-7	М-23	СПК-2	Л-24
B_2O_3		0,92			
Na_2O	0,10	0,09	1,98	0,16	1,00
MgO	0,48		0,37	26,60	7,20
Al_2O_3	99,34	97,09	17,18	6,90	47,01
SiO_2	0,05	0,92	77,53	63,30	41,67
K_2O				0,47	0,50
CaO	0,03	0,90	0,28	1,65	0,61
TiO_2					
Fe_2O_3		0,08	0,16	0,92	2,01
SrO			2,50		

Расчет диэлектрических спектров отдельных композитов

Как известно, упругая электронная поляризация занимает обособленное место среди всего разнообразия физических явлений, вызванных в диэлектрике действием внешнего электрического поля. При этом она свойственна любым диэлектрическим материалам независимо от их структуры и агрегатного состояния. Кроме того, данные процессы обладают наименьшим временем установления по сравнению со всеми другими видами поляризации, что позволяет явно выделить

их вклад в общее поляризованное состояние образца. Последнее обстоятельство оказывается существенным с точки зрения достоверности оценок адекватности математических моделей, описывающих механизмы поляризации заряженных частиц.

Математическая модель упругой электронной поляризации любого отдельно взятого компонента электрокерамики, представляющей собой композицию кристаллических оксидов, адекватно выражается системой уравнений вынужденных гармонических колебаний с трением [2]:

$$\frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2\beta_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad k = \overline{1, K};$$

$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \mu_i(t) N_i,$$
(1)

где $\mu_k(t)$ – функции, описывающие изменения дипольных моментов электронных пар ионов (индекс k от 1 до 5 соответствует аниону кислорода, а другие – соединенному с ним катиону); K – общее число разновидностей электронных пар; β_k и ω_{0k} – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний; e и m_e – заряд и масса электрона; $E_0(t)$ и $E(t)$ – функции напряженности внешнего и эффективного полей; N_i – концентрации ионов; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

На основании выражений (1) непосредственно вытекают уравнения комплексной поляризуемости $\alpha_k(j\omega)$ электронных пар, а также кибернетическая модель комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(j\omega)$:

$$\alpha_k(j\omega) = \frac{2e^2/m_e}{\omega_{0k}^2 - \omega^2 + j2\beta_k\omega}, \quad k = \overline{1, K};$$

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i.$$
(2)

В свою очередь динамические параметры рассматриваемых физических процессов могут быть определены аналитически с помощью следующих формул:

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r_k^3}; \quad 2\beta_k = \frac{4e^2 \omega_{0k}^2 \mu_0}{6\pi c m_e};$$

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}; \quad k = \overline{1, K},$$
(3)

где Q_k – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на конкретную электронную пару; r_k – радиус ее орбитали; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; c – скорость света в вакууме; n_k – главное квантовое число орбитали; \hbar – постоянная Планка.

Расчет эффективных зарядов, действующих на внутренние электроны аниона кислорода (Q_1), а также все электроны катиона, может быть выполнен в рамках метода описания линейной комбинации атомных орбиталей Слэтера. При этом эффективность определения параметров электронной конфигурации внеш-

них (оптических) электронов иона O^{2-} требует модификации этой базовой методики к виду:

$$Q_k = Q - (2 \cdot \sigma + (2k - 3) \cdot \sigma^*) \quad k = \overline{2, 5}, \quad (4)$$

где Q – полный электрический заряд атома кислорода, равный 8; σ – стандартные величины экранирующих вкладов для его внутренних электронов; σ^* – значения экранирующих вкладов оптических электронов, оптимизируемые для конкретного кристаллического оксида. Следовательно, предлагаемый подход к эффективному параметрическому синтезу модели вида (1) сводится к определению величин σ^* , обусловленных разновидностями химически соединенных с ним катионов.

В работе [3], на базе совместного использования методов сканирования, аппроксимации и дефиниции, было показано, что оптимизированные значения экранирующих вкладов оптических электронов катиона кислорода могут быть достаточно эффективно описаны родственными квадратичными функциями:

$$\sigma_k^*(l) = -0,001(6) \cdot l^2 + 0,48(3) \cdot l + L_k; \quad (5)$$

$$\sigma_k^*(g) = 0,005 \cdot g^2 - 0,055 \cdot g + G_k, \quad (6)$$

где l и g – соответственно номера рядов и групп; L_k и G_k – фиксированные коэффициенты, соответствующие конкретной группе или ряду. В свою очередь, практическое определение явного вида зависимостей (5) и (6) позволило получить следующие значения L_k и G_k для катионов атомов из первых 4-х групп (II-VI ряды) периодической таблицы Д.И. Менделеева:

$$L_1 = 0,340; L_2 = 0,300; L_3 = 0,270; L_4 = 0,250; \quad (7)$$

$$G_2 = 0,480; G_3 = 0,520; G_4 = 0,557; G_5 = 0,590; G_6 = 0,620. \quad (8)$$

Вычисление концентраций частиц N_i , составляющих простые (чистые) вещества, не представляет особых затруднений и может быть выполнено на основании значений их физических плотностей, молекулярной массы и химической формулы. Например, для двухатомных ионных кристаллов типа A_xB_y расчетные формулы имеют вид:

$$N_A = \frac{\rho}{(m_A x + m_B y) a e m} x; \quad (9)$$

$$N_B = \frac{\rho}{(m_A x + m_B y) a e m} y,$$

где ρ – плотность кристалла; m_A и m_B – атомные массы его ионов; $a e m$ – величина атомной массы.

Наборы исходных данных, необходимые для проведения практических расчетов вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости простых кристаллических оксидов, образованных катионами, атомы которых расположены в области периодической таблицы Менделеева, охватывающей ее первые четыре группы со второго по шестой ряды, приведены в табл. 2. Результаты имитационного моделирования рассматриваемых частотных диэлектрических спектров $\varepsilon'(\omega)$ перечисленных оксидных кристаллов, получен-

ные на базе применения уравнений (2)-(8), отражены на рис. 1. При этом точечные массивы на графиках, соответствующих оксидам бериллия, магния, алюминия, кремния, цинка, германия, иттрия и стронция, представляют собой данные физических измерений исследуемых поляризационных свойств названных веществ.

Таблица 2

Общие сведения о кристаллах				Электронная структура катионов
Название	Формула	σ^*	ρ , кг/м ³	
оксид лития	Li_2O	0,430	2010	$1s^2$
бромеллит	BeO	0,390	3010	
оксид бора	B_2O_3	0,360	2460	
оксид углерода	CO_2	0,340	1560	
оксид натрия	Na_2O	0,470	2270	$1s^2$ $2s^22p^6$
периклаз	MgO	0,430	3580	
корунд	Al_2O_3	0,400	3960	
кварц	SiO_2	0,380	2650	
оксид калия	K_2O	0,507	2320	$1s^2$ $2s^22p^6$ $3s^23p^6$
оксид кальция	CaO	0,467	3400	
оксид скандия	Sc_2O_3	0,437	3860	
анатаз	TiO_2	0,417	3800	
куприт	Cu_2O	0,540	6000	$1s^2$ $2s^22p^6$ $3s^23p^63d^{10}$
цинкит	ZnO	0,500	5700	
оксид галлия	Ga_2O_3	0,470	6480	
оксид германия	GeO_2	0,480	4700	
оксид рубидия	Rb_2O	0,570	3720	$1s^2$ $2s^22p^6$ $3s^23p^63d^{10}$ $4s^24p^6$
оксид стронция	SrO	0,530	4700	
оксид иттрия	Y_2O_3	0,500	4840	
бадделейт	ZrO_2	0,480	5680	

Совокупность представленных результатов дает возможность констатировать, что используемая модель процессов упругой электронной поляризации кристаллических оксидов, а также предлагаемая методика расчета их динамических параметров являются вполне результативными.

Таким образом, во-первых, они представляют собой вполне надежную научно-исследовательскую технологию, позволяющую расширить знания о механизмах вынужденной электрической поляризации разбираемых материалов; во-вторых, изложенный подход может быть использован на прикладном (инженерном) уровне для прогнозирования эксплуатационных характеристик композиционных диэлектриков с изначально заданным химическим составом.

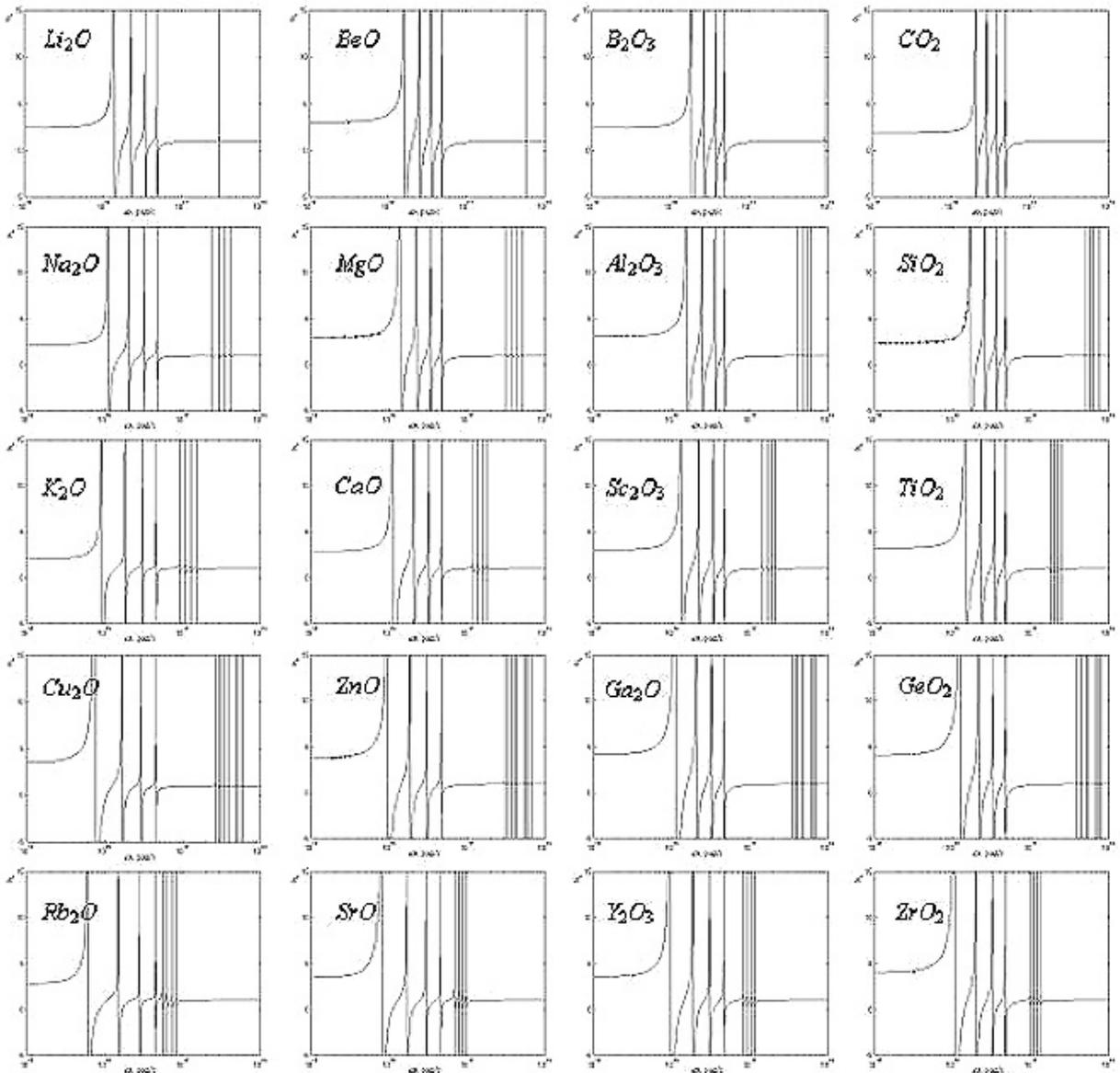


Рис. 1. Расчетные диэлектрические спектры простых кристаллов, образованных ионами O^{2-} и катионами атомов из первых 4-х групп периодической таблицы Менделеева (II-VI ряды).

Результаты имитационного моделирования

Как известно, упругая электронная поляризация простого вещества является аддитивным свойством, т.е. она складывается из поляризуемостей отдельных ионов, составляющих формульную единицу конкретного химического соединения. Иными словами, для рассмотрения поляризационных характеристик сложного (композиционного) материала можно воспользоваться совокупностью моделей описывающих деформации электронных оболочек отдельных частиц, составляющих исследуемый образец. При этом исходная модель (1), трансформированная для конкретного керамического материала, может быть представлена в следующем общем виде:

$$\frac{d^2 \mu_{l,k}(t)}{dt^2} + 2\beta_{l,k} \frac{d\mu_{l,k}(t)}{dt} + \omega_{0l,k}^2 \mu_{l,k}(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad l = \overline{1, L}, \quad k = \overline{1, K_l};$$

$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^L C_i \left(\sum_{j=1}^{K_j} \mu_{i,j}(t) N_{i,j} \right),$$
(10)

где L – общее число разновидностей композитов, составляющих керамический образец; C_i – значения их процентного содержания в материале.

Сопоставление химических составов исследуемых керамик (табл. 1) МК, ГБ-7, М-23, СПК-2 и Л-24 с исходными данными физико-химических свойств чистых кристаллических оксидов (табл. 2), позволяющими реализовать необходимый параметрический синтез модели (10), показало, что единственным недостающим звеном является значение σ^* для оксида железа Fe_2O_3 . Однако принимая во внимание, что катион Fe^{+3} образован атомом, входящим в 4-й ряд периодической таблицы Менделеева, эта величина может быть дефиницирована на базе квадратичной функции типа (6) с использованием коэффициента $G_4 = 0,557$ для номера группы g , равного 8. Полученные подобным образом дополнительные исходные данные отражены в табл. 3.

Таблица 3

Общие сведения о кристаллах				Электронная структура катионов
Название	Формула	σ^*	ρ , кг/м ³	
Гематит	Fe_2O_3	0,473	5250	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

С целью проверки эффективности моделирования частотных спектров вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\omega)$ рассматриваемых промышленных образцов электротехнических керамик был проведен ряд вычислительных экспериментов, результаты которых представлены на рис. 2 – 6.

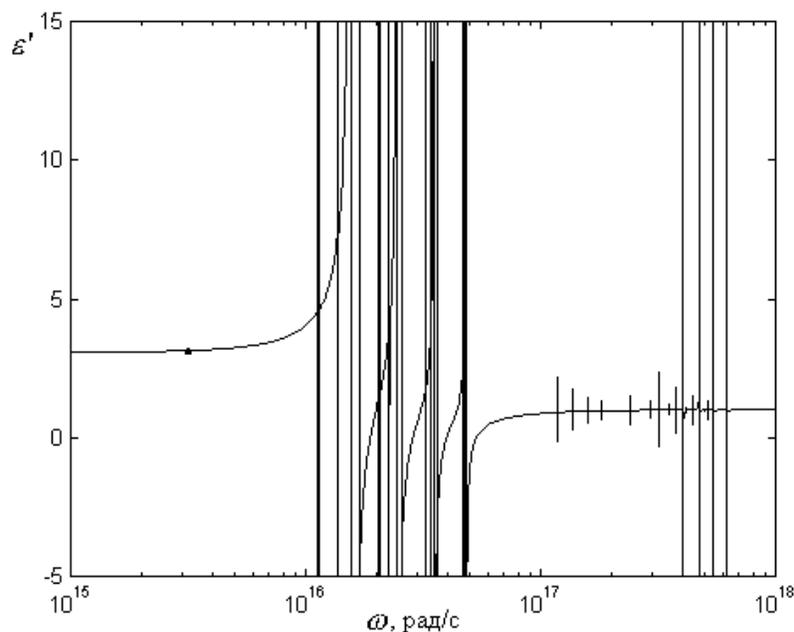


Рис. 2. Расчетный диэлектрический спектр корундовой керамики МК.

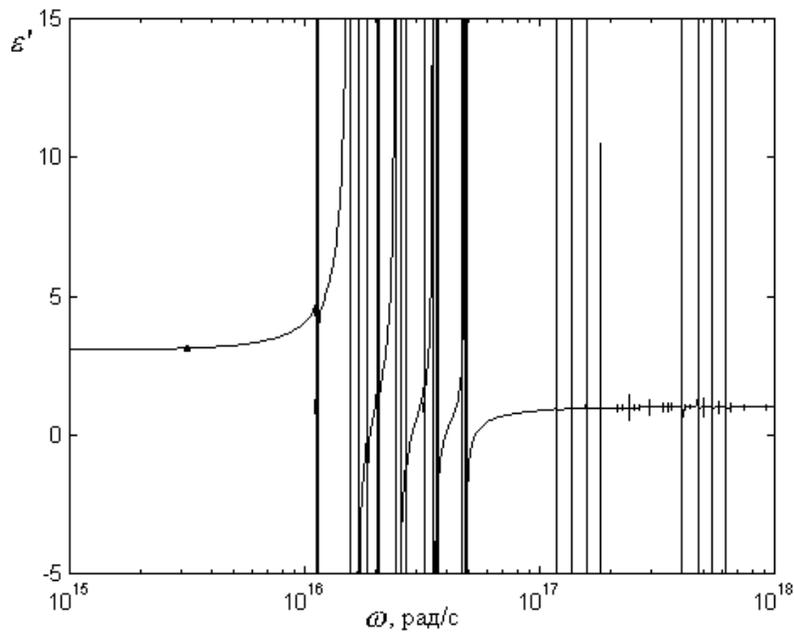


Рис. 3. Расчетный диэлектрический спектр корундовой керамики ГБ-7.

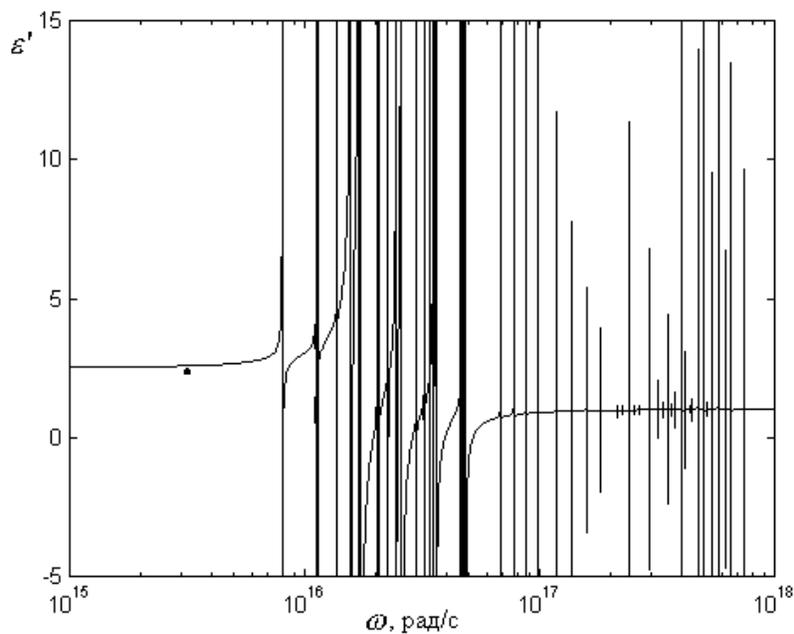


Рис. 4. Расчетный диэлектрический спектр кварцевой керамики М-23.

Отметим, что при выполнении всех вычислений, необходимых для построения представленных графиков, использовались выражения (2), (3), (4) и (9), численные значения исходных данных, отраженные в табл. 1-3, а также величины атомные масс ионов, взятые из таблицы Менделеева. Кроме того, точки, изображенные на графиках (рис. 2, 3, 4 и 6), отражают контрольные данные, полученные посредством экспериментальных измерений оптического показателя преломления исследуемых образцов [1].

Анализ результативности предлагаемого математического описания упругой электронной поляризации композиционных оксидных керамик, выполненный

на базе сравнения расчетных значений $\varepsilon'(\omega)$ рассматриваемых промышленных образцов, характерных для видимого диапазона частот, с контрольными значениями ε_∞ показывает, что представленные структурные модели разбираемых процессов, а также методика их параметрического синтеза являются достаточно эффективными.

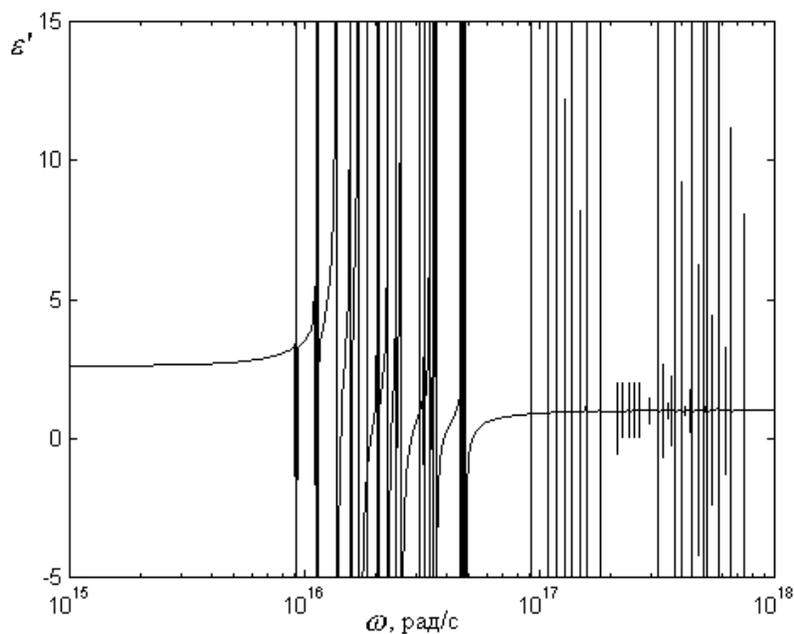


Рис. 5. Расчетный диэлектрический спектр стеатитовой керамики СПК-2.

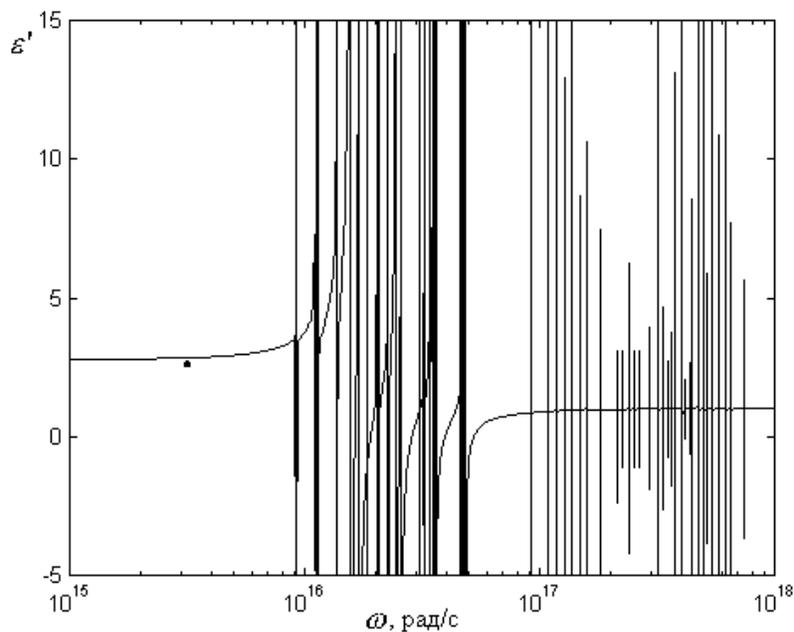


Рис. 6. Расчетный диэлектрический спектр кордиеритовой керамики Л-24.

Заключение

Детальный разбор приведенных имитационных спектров показывает, что для общей картины колебаний оптических оболочек ионов кислорода, при рас-

смотрении диэлектрических свойств композиционного образца наблюдается многократное наложение резонансных режимов, которое объясняется разницей экранирующих вкладов внешних электронов этой частицы в ее различных химических соединениях. В свою очередь анализ внешнего вида полученных характеристик позволяет сделать вывод о качественном соответствии имитационных спектров, рассчитанных в рамках предлагаемой вычислительной технологии, базовым положениям традиционной теории поляризации диэлектриков.

Таким образом, разработанная методика позволяет достаточно точно имитировать характеристики комплексной диэлектрической проницаемости оксидных керамик, имеющие место в области установления процессов их упругой электронной поляризации. При этом синтез предлагаемых описаний был осуществлен с позиций современного системного подхода путем интеграции фундаментальных положений классической теории поляризации диэлектриков с основными принципами теории моделирования сложных систем, а также использования идеологии и методологии технической кибернетики.

В свою очередь бифуркация диэлектрической проницаемости приводит к вытекающим изменениям других важных параметров рассматриваемых материалов, – например, их механической и электрической прочности, а также радиационной стойкости. Следовательно, возникает задача поиска модели, отражающей взаимосвязи характеристик процессов, происходящих в диэлектриках при воздействиях различного рода. Успешная реализация такого математического описания должна позволить оптимизировать управление свойствами композиционных материалов посредством выбора наиболее удачных вариаций химического и компонентного составов, уравновешенно влияющих на весь набор их функциональных качеств, что может привести к созданию принципиально новых промышленных образцов электрокерамик.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Диэлектрики и радиация*. – В 8 кн. / под. общ. ред. Н.С. Костюкова. – М.: Наука, 2001-2008.
2. *Еремин И.Е., Жилиндина О.В.* Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. I // Информатика и системы управления. – 2008. – № 1(15). – С. 28-38.
3. *Еремин И.Е., Жилиндина О.В.* Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. II // Информатика и системы управления. – 2008. – № 3(17). – С. 27-33.

Статья представлена к публикации членом редколлегии А.Д. Плутенко.