

# **МАТЕРИАЛЫ С ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ**

# **ПЛАН РАБОТ ПО АСПИРАНТСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

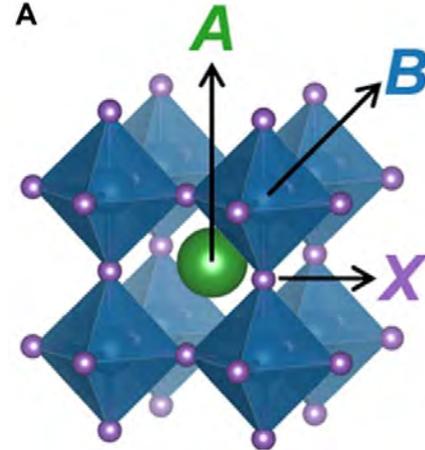
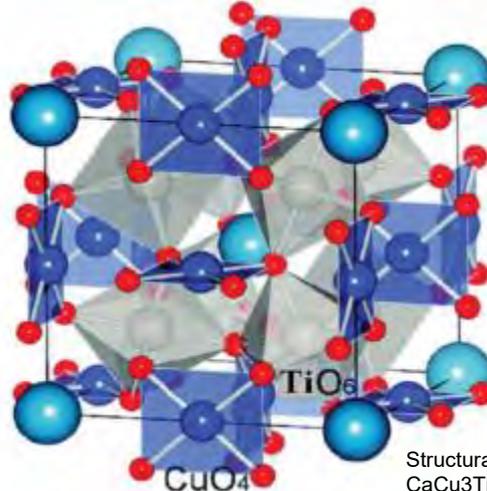
- 1. Синтез материала с гигантской диэлектрической проницаемостью: синтез материалов тремя методами**
- 2. Синтез органической основы: анализ и синтез материала подходящего для наших целей**
- 3. Синтез композитного материала: анализ образцов полученных в первых двух пунктах плана, анализ возможности моделирования композитного материала и синтез данного композита**
- 4. Исследования свойств полученных материалов**

# МАТЕРИАЛЫ С КОЛОССАЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

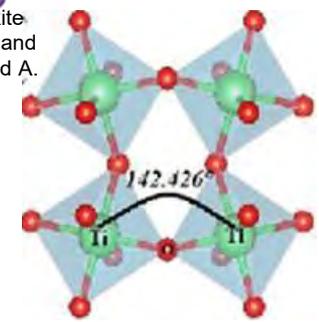
Состав	Диел прон, $\epsilon$	$\text{tg}\delta$	ткч $\tau_f$ , ppm $\text{K}^{-1}$	Середній розмір зерна, мкм	Структура
$\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$	$10^5 - 10^6$	0.05	$\sim +7.3$	1	Не перовскит
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)	$10^5$	0.05	$\sim +9.13$	5-10	Перовскит
$\text{KNbO}_3 - \text{BiZn}_2/3\text{Nb}_1/3\text{O}_3$	$10^3$	0.3	$\sim -0.3$	8-10	Перовскит
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$	$4 * 10^3$	0.25		3	Перовскит
$\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$	$\sim 5 * 10^5$	0.2-0.5		3.5-7	Перовскит

# СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТ

Для  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  присуща структура типа перовскит. Октаэдры с титаном в центре соединяются вершинами, образуя искаженную кристаллическую, объемноцентрированную кубическую решетку. Искажения происходят из-за наличия меди, которая стягивает вершины октаэров к себе.



Structural aspects in A-site ordered perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : Colossal dielectric behavior and Ca/Cu disordering T. Hori, M. Takesada, and A. Onodera FERROELECTRICS 2017



Условие электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^k x_i n_{A(i)} + \sum_{j=1}^l y_j n_{B(j)} + 3n_x = 0$$

Геометрические условия:

$$t_1 < t = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_O)} < t_2; \quad a_1 < a = \frac{\bar{R}_A}{R_O} < a_2; \quad b_1 < b = \frac{\bar{R}_B}{R_O} < b_2$$

де  $\bar{R}_A = \sum_{i=1}^k x_i R_{A(i)}$  и  $\bar{R}_B = \sum_{j=1}^l x_j R_{B(j)}$ .

- $t_1=0,76, \quad t_2=1,03;$
- $a_1=0,73, \quad a_2=1,13;$
- $b_1=0,41, \quad b_2=0,74.$

Семейство перовскита и сегнетоэлектричества. – Е.Г.Фесенко Москва АТОМИЗДАТ 1972 с.36

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left( n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right)$$

New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides Christopher J. Bartel<sup>1</sup>\*, Christopher Sutton<sup>2</sup>, Bryan R. Goldsmith<sup>3</sup>, Runhai Ouyang<sup>2</sup>, Charles B. Musgrave<sup>1,4,5</sup>, Luca M. Ghiringhelli<sup>2</sup>\*, Matthias Scheffler<sup>2</sup> SCIENCE ADVANCES July 7, 2020

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Диэлектрическая проницаемость – параметр характеризующий увеличение емкости плоского конденсатора при внесении диэлектрика, по сравнению с вакуумом.

$$C_{\text{в}} = \epsilon_{\text{в}} S/d.$$

где  $C$  – емкость плоского конденсатора,  $S$  – площадь электродов,  $d$  – расстояние между электродами,  $\epsilon_{\text{в}}$  – диэлектрическая проницаемость вакуума.

$$C = \epsilon_{\text{в}} \epsilon S/d$$

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость внесенного диэлектрика.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

$$I = I_C + I_g = (i\omega C + g) U.$$

$$I = i\omega C^* U = (i\omega \varepsilon' + \omega \varepsilon'') C_0 U.$$

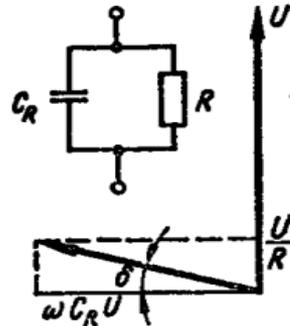
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{g\tau/\varepsilon_B}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$j = j_a + ij_r = \left( \frac{g\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{g\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right) E_0 e^{i\omega t}$$

$$\omega \varepsilon_B \varepsilon_T = \frac{g\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad \varepsilon_T = \frac{g\tau}{\varepsilon_B (1 + \omega^2\tau^2)}$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$



$$\operatorname{tg} \delta = j_a / (j_r + j_\infty)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega\tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

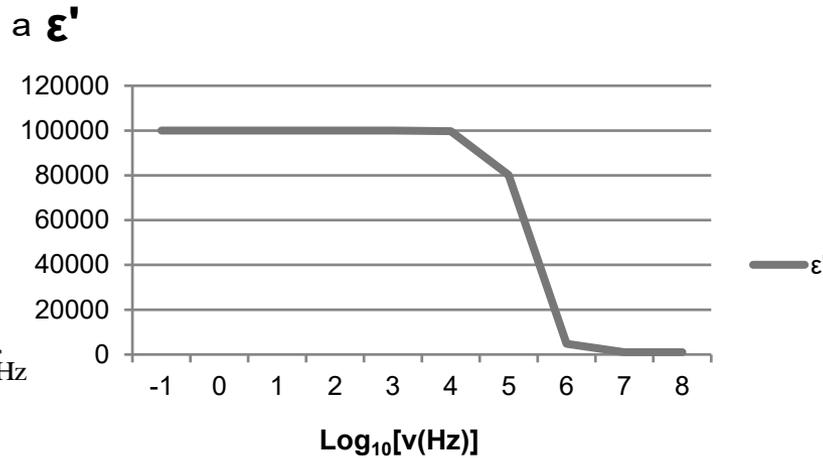
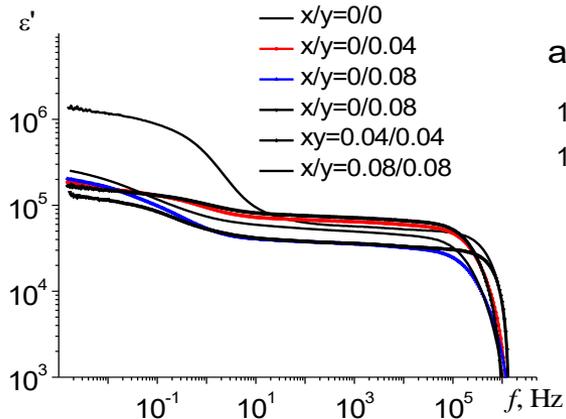
Поплавк о Ю . М. Физика диэлектриков: учеб. пособие для вузов.— Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980.—400 е.—30407.

Colossal dielectric constants in transition-metal oxides P. Lunkenheimer<sup>1,a</sup>, S. Krohns<sup>1</sup>, S. Riegg<sup>2</sup>, S.G. Ebbinghaus<sup>3</sup>, A. Reller<sup>2</sup>, and A. Loidl<sup>1</sup> Eur. Phys. J. Special Topics 180, 61–89 (2010) © EDP Sciences, Springer-Verlag 2010

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

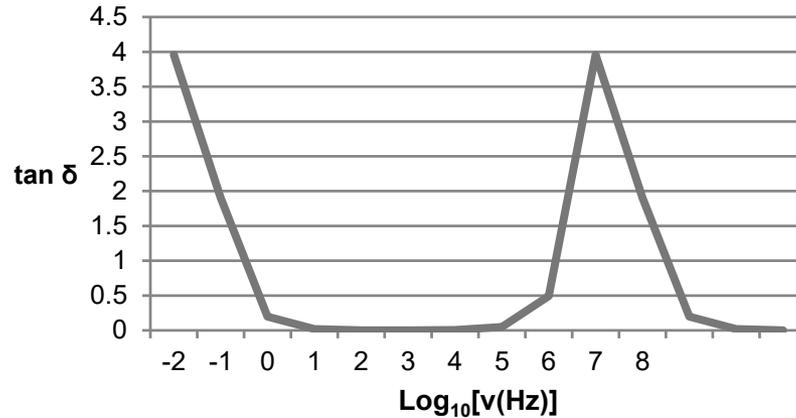
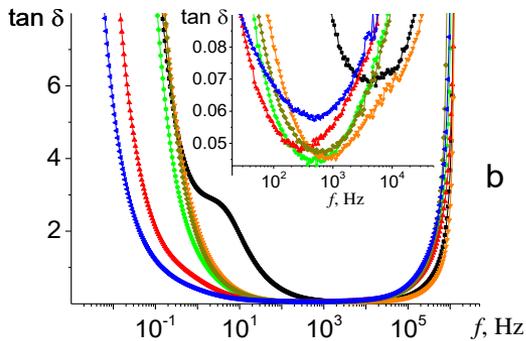
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0}$$

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

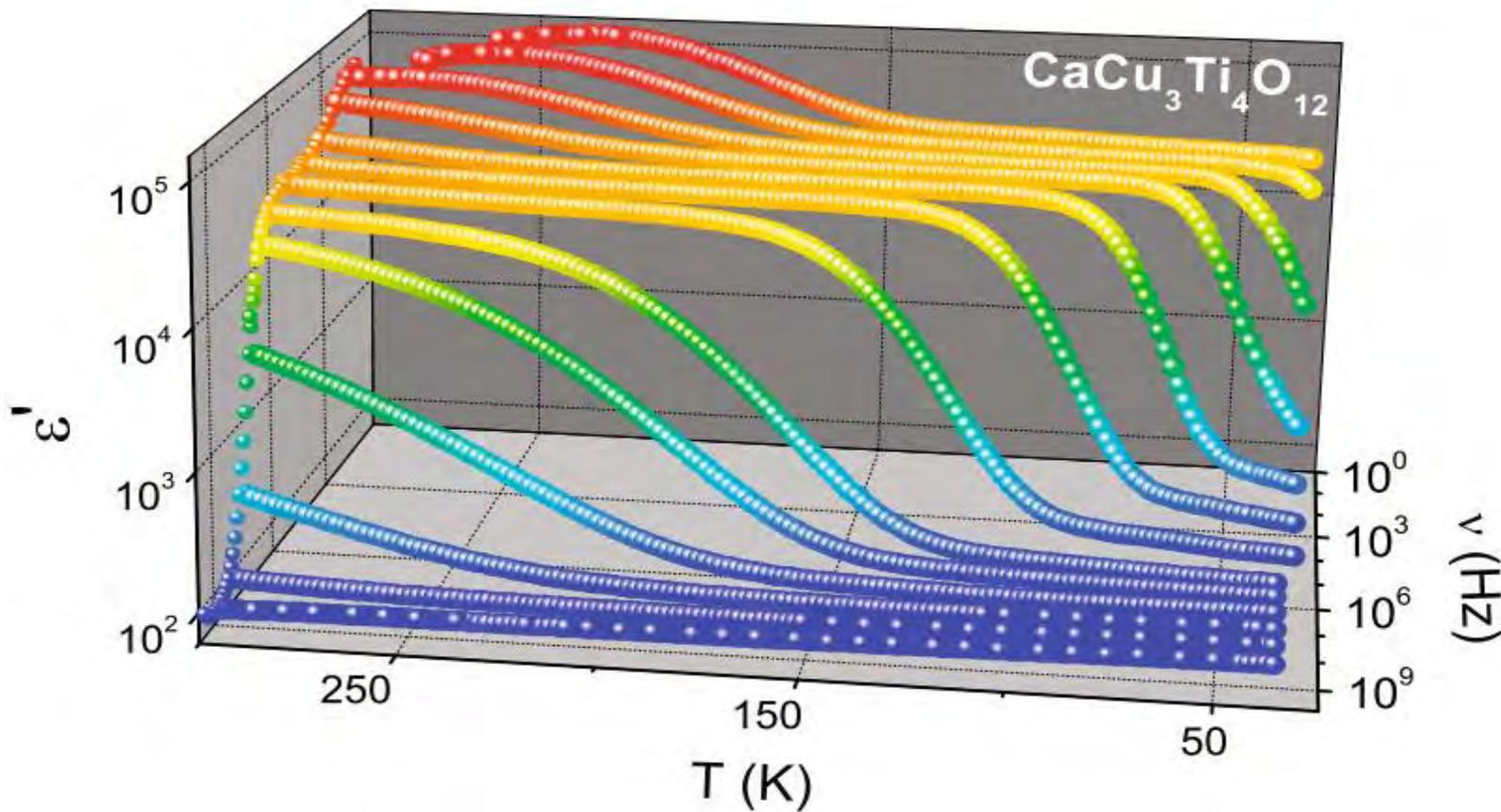


$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0}$$



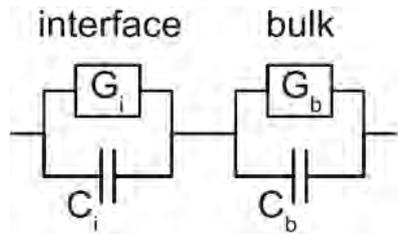
# КОЛОССАЛЬНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ В $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$



Частотная и температурная зависимость

Colossal dielectric constants in transition-metal oxides P. Lunkenheimer<sup>1,a</sup>, S. Krohns<sup>1</sup>, S. Riegg<sup>2</sup>, S.G. Ebbinghaus<sup>3</sup>, A. Reller<sup>2</sup>, and A. Loidl Eur. Phys. J. Special Topics 180, 61–89 (2010) © EDP Sciences, Springer-Verlag 2010

# ЭФФЕКТЫ ИНТЕРФЕЙСА



$$Y_t = G'_t + iG''_t = (G_i + i\omega C_i)(G_b + i\omega C_b) / [(G_i + i\omega C_i) + (G_b + i\omega C_b)]$$

$$C''_t = G'_t / \omega, \quad C'_t = G''_t / \omega$$

$$C''_t = \frac{G_i G_b (G_i + G_b) + \omega^2 (G_i C_b^2 + G_b C_i^2)}{\omega (G_i + G_b)^2 + \omega^3 (C_i + C_b)^2}$$

$$C'_t = \frac{(G_i^2 C_b + G_b^2 C_i) + \omega^2 C_i C_b (C_i + C_b)}{(G_i + G_b)^2 + \omega^2 (C_i + C_b)^2}$$

$$C'_s = \frac{G_i^2 C_b + G_b^2 C_i}{(G_i + G_b)^2} \quad C_i \gg C_b$$

$$G_i \ll G_b$$

$$C'_\infty = \frac{C_i C_b}{C_i + C_b} \quad C'_\infty = C_b$$

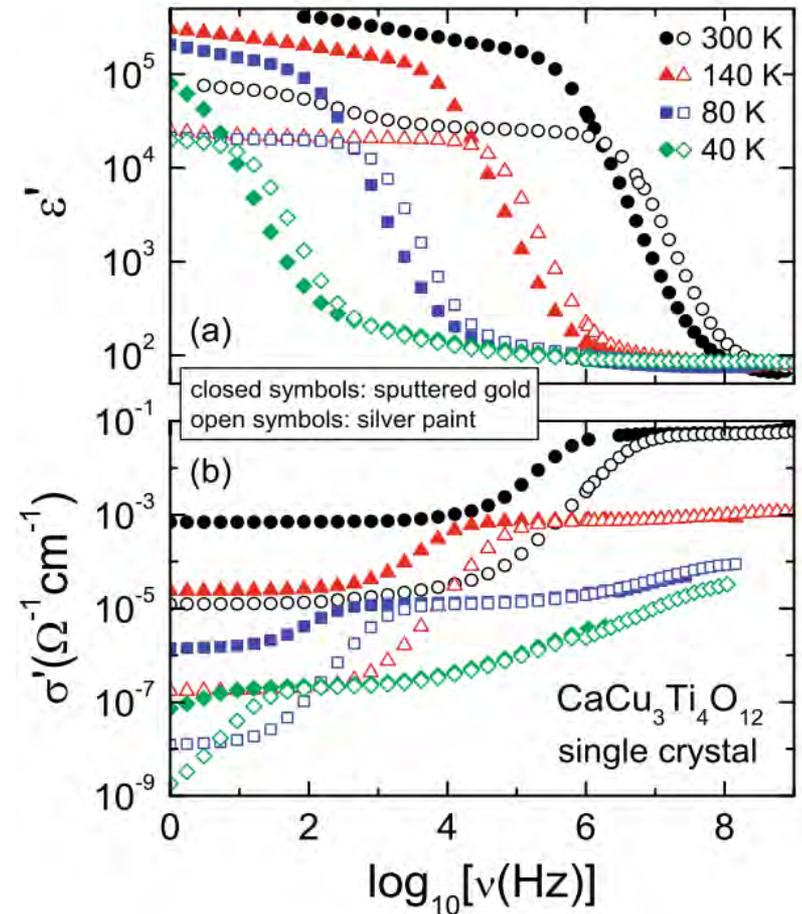
$$C'_s = C_i$$

$$\tau = \frac{C_i + C_b}{G_i + G_b} \quad \tau = C_i / G_b$$

Таким образом, на низких частотах диэлектрическая проницаемость полностью определяется большой емкостью тонкого изолирующего интерфейсного слоя, и только на высоких частотах обнаруживается собственный объемный отклик.

# БАРЬЕР ШОТТКИ

Барьер Шоттки возникает в приконтактном слое, чтобы проверить его влияние можно нанести контакты разными способами на два образца, например нанести пасту или напылить контакты. Влияние созданного барьера Шоттки на диэлектрическую проницаемость материала, так же можно оценить, созданием образцов разной толщины с одинаковыми контактами и проверить диэлектрическую проницаемость.

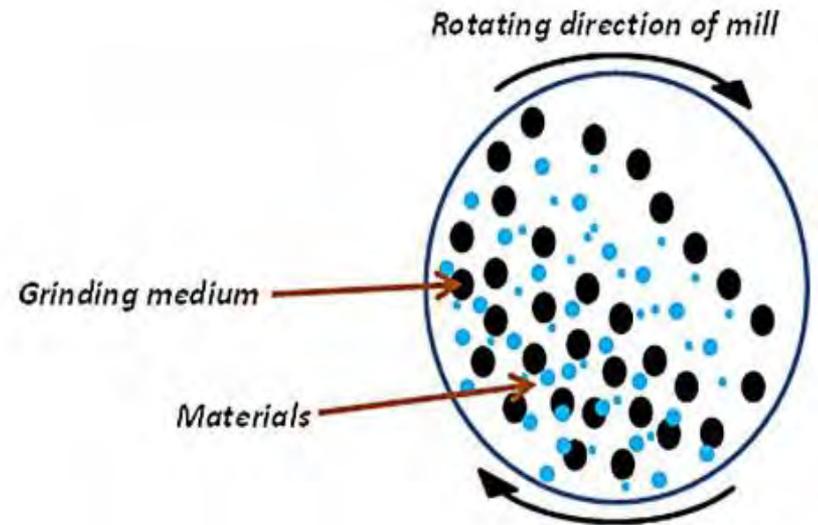


На данном графике два образца, закращенные с напыленными золотыми контактами, открытые с нанесенной серебряной пастой.

# СИНТЕЗ

Твердофазный:

1. Подготовка исходных реагентов.
  2. Смешивание в агатовой ступке или шаровой мельнице.
  3. Прокаливание.
  4. Повторное смешивание в агатовой ступке или шаровой мельнице.
  5. Синтез (формирование и пресование формы, спекание).
- Несколько стадий измельчения. **Высокая температура прокаливания. Тем не менее показывает лучшие значения диэлектрической проницаемости по сравнению с другими.**

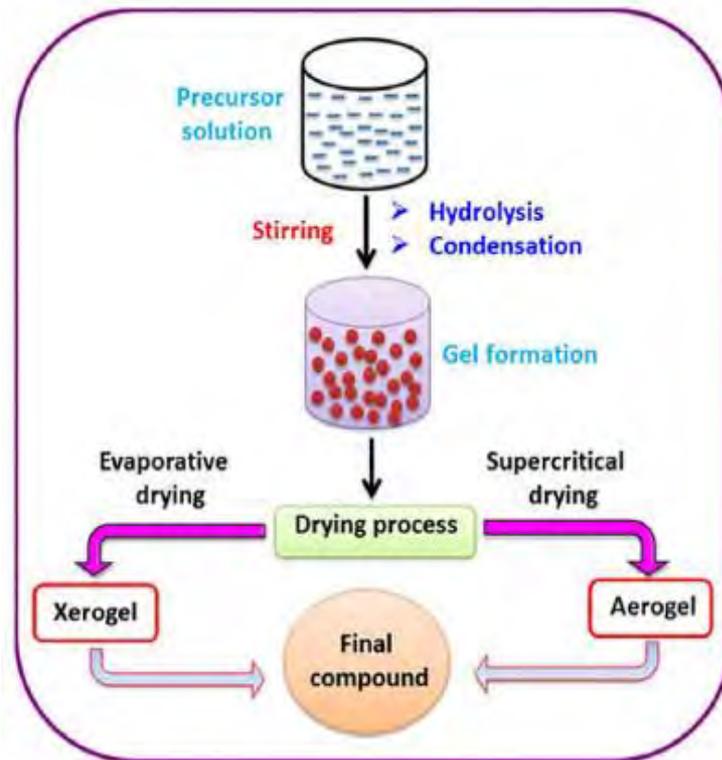


From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties Sara Kawrani,[a, b] Madona Boulos,[b] David Cornu,[a] and Mikhael Bechelany\*[a] ChemistryOpen 2019, 8, 922–950

# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД

1. Растворы кальция и меди смешали до образования раствора
2. Добавили лимонную кислоту и этилен гликоль
3. Добавление титана, после образование вязкой субстанции
4. Добавление амиака
5. Выпаривание до образования порошка
6. Синтез

- Не смотря на высокую технологичность процесса, диэлектрические свойства получаются хуже, чем при твердофазном синтезе.



From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties Sara Kawrani,[a, b] Madona Boulos,[b] David Cornu,[a] and Mikhael Bechelany\*[a] ChemistryOpen 2019, 8, 922–950

# ОСАЖДЕНИЕ

1. Смешивании стехиометрических количеств растворимых солей металлов с образованием осадка гидроксидов
  2. Добавить осадитель
  3. Смесь фильтруют
  4. Осушивают осадок
  5. Синтез
- Не требует дорогостоящего оборудования, сложных процедур.

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ОСНОВА

1. Деформация при сжатии под давлением сжатия 100кПа.

2. Растягивание одноосное, линейное, ограниченное до 30%, что соответствует естественному диапазону эластичности человеческой кожи.

3. Возможен синтез известных материалов, марки остальных нужно покупать.

Состав материала	Возможность синтеза	Деформация при растяжении	Деформация при сжатии, МПа	Коэффициент сжатия материала	Диэл прон, ε
Полидиметил силоксан	+	1.2 МПа	1.2	8.1%	2.44-2.76
Ecoflex	Покупной	45 кПа	0.7	14%	~ 3
polyurethane Poron	полиприсоединения и поликонденсации	150 кПа	0.25	41%	6.5-7.1
Bisco HT800	Покупной	95 кПа	0.19	53%	~ 5

# МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Эффективное значение диэлектрической проницаемости композитной пленки рассчитывалось в приближении плоского конденсатора:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная;

$S$  – площадь электрода;

$d$  – толщина пленки композита.

Существует несколько математических моделей, описывающих двухкомпонентные материалы:

**Формула Максвелла–Гарнетта**

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = c_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0}$$

**Формула Бругемана**

$$(1 - c_1) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon} + c_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} = 0$$

**Модифицированная модель Кернера**

$$v_f \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_{eff}} + v_h \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_h + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_f$  – диэлектрическая проницаемость наночастиц;

$\varepsilon_h$  – диэлектрическая проницаемость матрицы;

$v_f$  – объемная доля частиц;

$v_h$  – объемная доля матрицы.

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_h v_h + \varepsilon_f v_f \left[ 3\varepsilon_h / (\varepsilon_f + 2\varepsilon_h) \right] \left[ 1 + 3v_f (\varepsilon_f - \varepsilon_h) / (\varepsilon_f + 2\varepsilon_h) \right]}{v_h + v_f \left[ 3\varepsilon_h / (\varepsilon_f + 2\varepsilon_h) \right] \left[ 1 + 3v_f (\varepsilon_f - \varepsilon_h) / (\varepsilon_f + 2\varepsilon_h) \right]}$$

# ВЫВОДЫ

В ходе предварительного анализа литературы было выяснено, что в этом направлении ведутся активные разработки и множество различных подходов, что говорит об актуальности разработок.

Применение данной технологии широчайшее, от использования в протезировании, для комфортной жизни людей, заканчивая робототехникой и медициной.