

Низкочастотные диэлектрические свойства кристаллогидрата формиата иттрия при нагревании после резкого охлаждения до -60°C

Н. Д. Гаврилова, А. М. Лотонов^а, А. А. Давыдова

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^аlotonov@polly.phys.msu.ru*

Статья поступила 23.07.2011, подписана в печать 11.10.2011

Исследованы особенности диэлектрических характеристик кристаллогидрата формиата иттрия. Для него получены и проанализированы частотные (10^{-1} – 10^6 Гц) зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости. Отмечены аномалии в узких температурных участках диэлектрических свойств кристаллогидрата формиата иттрия. Из экспериментальных данных рассчитаны энергии активации релаксационных процессов. Предполагается, что такого рода аномалии связаны с изменением динамики протонов на водородной связи структуры кристалла.

Ключевые слова: диэлектрическая дисперсия, диэлектрическая проницаемость, время релаксации, кристаллогидрат формиата иттрия.

УДК: 537.226.4. PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 77.80.Bh.

Введение

В работах [1–4] сообщается об общем явлении в веществах, содержащих водородные связи O–H...O длиной 2.8–2.9 Å: аномальную гигантскую диэлектрическую проницаемость ϵ' и проводимости σ при нагревании до 40 – 50°C после резкого охлаждения до -60°C . Эффект наблюдался в сегнетоэлектриках с такими водородными связями (триглицинсульфат, динитрат, колеманит), кристаллогидратах, полимерах с водой и других объектах. Это надо учитывать при изучении медико-биологических проблем (криомедицина, замораживание продуктов и т. п.). Предположительно, при резком охлаждении в образцах возникают термоупругие напряжения, за счет энергии которых происходит заселение протонов на более высокие энергетические уровни, что создает условия для транспорта носителей зарядов вдоль линии водородных связей (туннельного и надбарьерного) в направлении электрического поля [5].

Методика эксперимента

В работе исследовался кристаллогидрат формиата иттрия $\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (линейный пироэлектрик, содержащий ряд O–H...O связей длиной 2.81–2.97 Å) [6–7]. Ранее в этих кристаллах на зависимостях $\ln(\sigma T)$ от обратной температуры, без предварительного охлаждения ниже 20°C , при нагревании от 20 до 50°C был обнаружен излом в районе 40 – 45°C [6].

Пространственная группа симметрии формиатов $R2_12_12_1$. Было показано, что в ячейке содержатся три формульных единицы. Иттрий вместе со скандием и лантаноидами образует группу [6–7] редкоземельных элементов. Их общими чертами является высокая реакционная способность, схожее строение наружных электронных оболочек (уровней). Особое внимание привлекает местоположение атомов водорода в молекуле дигидрата. Атом водорода формиатной группы не образует водородной связи ни с одним из кислородов кристалла. Напротив, атомы водорода, принадлежащие

молекуле воды, входят в водородные связи с кислородом как воды, так и формиат-иона.

Иттрий связан с кислородом воды и формиат-иона довольно прочными связями. Кристаллы формиатов используются как материалы квантовой электроники, они прозрачны в области 0.25 – 1.45 мкм. Потеря воды наблюдается при 140 – 160°C .

Диэлектрические измерения (ϵ , $\text{tg } \delta$, σ) проводились на широкополосном спектрометре Novocontrol (Concept 40) при температурах от -60 до $+70^\circ\text{C}$, в диапазоне 10^{-1} – 10^6 Гц. При всех измерениях в обычных режимах нагревание/охлаждение температура изменялась с шагом 3 – 5°C и выдерживалась постоянной ~ 10 мин. В эксперименте использовался режим «термоудара» — охлаждение образца от комнатной температуры до -60°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. При -60°C образец выдерживался 20 мин, после чего измерения проводились в обычном режиме на нагрев. Образец формиата иттрия был полярного среза толщиной 0.1 см площадью 0.028 см². Электродами служила серебряная паста.

Диэлектрическая спектроскопия — эффективный метод выявления особенностей молекулярной динамики и роли отдельных фрагментов структуры в формировании диэлектрических свойств, к которым относятся действительная и мнимая компоненты ϵ' и ϵ'' , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, проводимость на переменном токе $\sigma' = \epsilon'' \epsilon_0 \omega$. Сингулярности этих свойств являются привычным индикатором структурных трансформаций в исследуемых объектах при различных режимах нагревания и охлаждения в зависимости от температуры и скорости ее изменения.

Результаты измерений

Были получены два вида зависимостей: температурно-частотные трехмерные (рис. 1) и двумерные (рис. 2, 3, 5, 6), необходимые для расчетов некоторых параметров (рис. 4, 7).

На рис. 1 приведены трехмерные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ'' , которые подробно

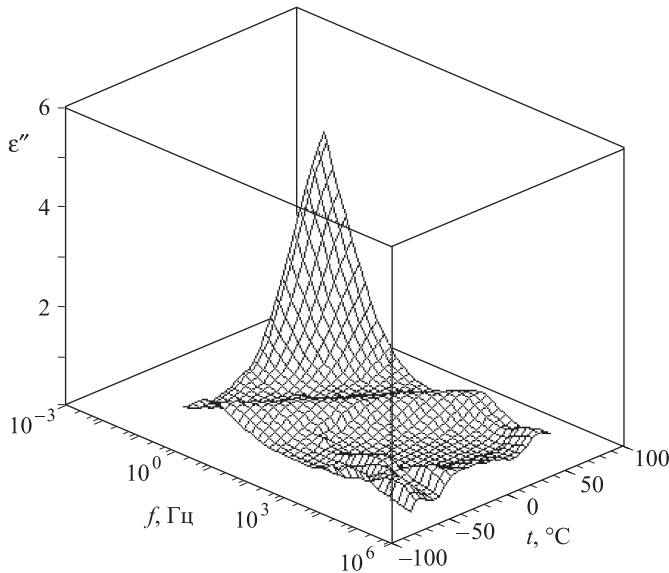


Рис. 1. Температурно-частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости для кристаллогидрата формиата иттрия. Нагрев после резкого охлаждения

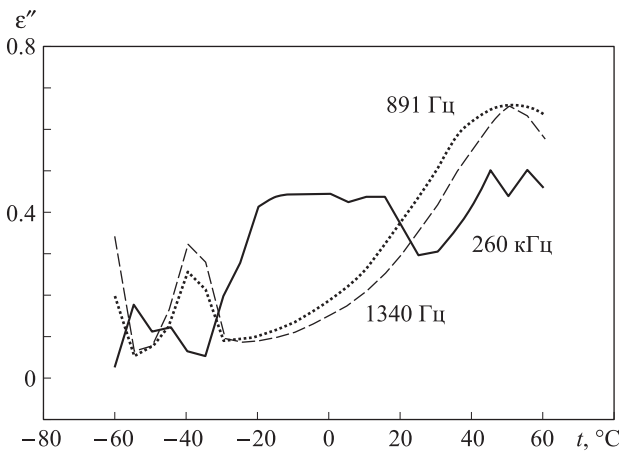


Рис. 2. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для кристаллогидрата формиата иттрия при различных частотах (891 Гц, 1340 Гц, 260 кГц) по данным рис. 1

были проанализированы на двумерных графиках. Температурные зависимости ϵ'' на частотах 891 Гц, 1340 Гц, 260 кГц приведены на рис. 2. Из этого рисунка уже видно, что размытый максимум ϵ'' наблюдается в районе $\sim 40^\circ\text{C}$. Эти же особые точки можно проследить на зависимостях ϵ'' от частоты для разных температур (рис. 3). На этой кривой отражены два релаксационных процесса: низкочастотный (0.1–60 Гц) и высокочастотный (60 Гц – 30 кГц). По данным, полученным из этой частотной зависимости ϵ'' , были рассчитаны времена релаксации $\tau = 1/(2\pi f)$. Для низких частот зависимости $\ln \tau$ от обратной температуры соответствуют закону Аррениуса (рис. 4, а) и позволяют оценить энергию активации по формуле Фогеля–Фулчера [8]:

$$E_a = k\Delta \ln \tau / \Delta(T^{-1}),$$

где $k = 8.6 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана. Для высоких и низких температур (рис. 4) $E_a = 0.56$ и

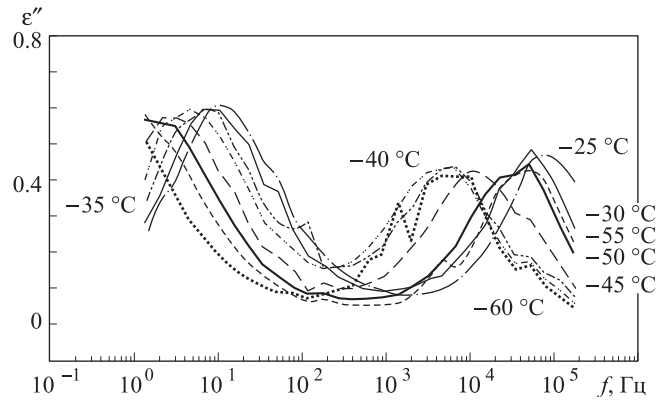


Рис. 3. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для кристаллогидрата формиата иттрия при различных температурах по данным рис. 1

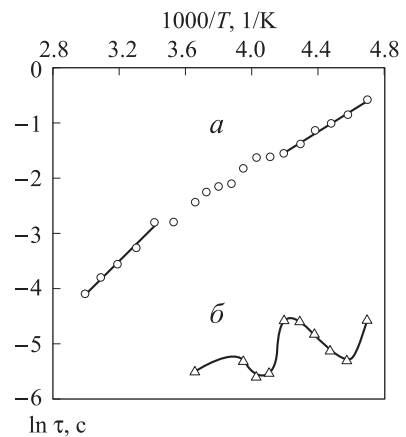


Рис. 4. Зависимость времен релаксации от обратной температуры для области низких (а) и высоких (б) частот по данным рис. 3 кристаллогидрата формиата иттрия

0.40 эВ соответственно, что совпало с данными других авторов [1, 6, 8]. Это может означать определяющую роль водородной связи в релаксационных процессах. Излом на верхней аррениусовой зависимости τ в области -40°C соответствует температуре начала роста $\epsilon''(T)$ (рис. 2).

Более высокие частоты (нижняя кривая рис. 4) не дают аррениусовой зависимости, что может свидетельствовать о другой природе связи О–Н...О, которая в отличие от локальных колебаний, присущих, например, воде, дает более сложный механизм релаксационных колебаний, но и для высокочастотных зависимостей τ виден перелом в районе -40°C .

На основании полученных результатов были рассчитаны зависимости проводимости на переменном токе $\sigma(\omega)$ при различных температурах $\sigma = \omega \epsilon'' \epsilon_0$, где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума, ω (рад/с) = $2\pi f$ (Гц). Анализ зависимости проводимости от частоты выбранного участка при 20°C (рис. 5) позволил убедиться в выполнении фрактально-степенного закона $\sigma(\omega) = \omega^s$. Полученное из аппроксимации значение $s = 0.88$ указывает на прыжковый тип протонной проводимости [9].

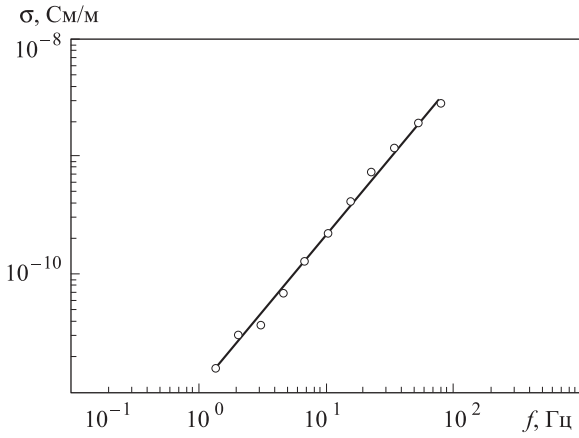


Рис. 5. Частотная зависимость электропроводности кристаллогидрата формиата иттрия при температуре 20° С. Нагрев после резкого охлаждения

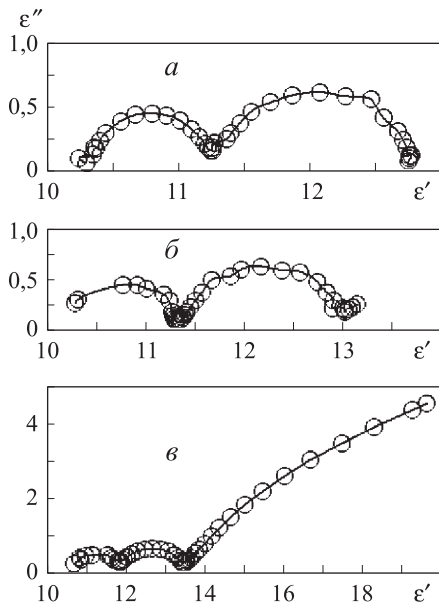


Рис. 6. Диаграмма Коула-Коула для температур -40° С (а), -10° С (б), 60° С (в) для кристаллогидрата формиата иттрия. Нагрев после резкого охлаждения

В нашем случае особенно информативным оказался метод построения диаграмм Коула-Коула $\epsilon''(\epsilon')$. Во всем диапазоне температур от -60 до +70° С (рис. 6) наблюдались две, а затем и три характерные области $\epsilon''(\epsilon')$. При низких температурах ниже -40° С два «горба» отражали релаксацию двух видов водородной связи. Мы думаем, что это — релаксация диполей воды H_2O (правая кривая) и диполи $O-H \cdots O$, связывающие кислород воды и кислород формиат-иона (левая кривая). Верхний (низкочастотный) «горб» почти не меняет формы от -60 до +70° С, а нижний (высокочастотный) деформируется выше -40° С. Выше $-10 \pm 5^\circ C$ появляется низкочастотная ветвь, которая с повышением температуры увеличивается, но правый конец не «опускается» с ростом температуры. Наибольшие изменения $\epsilon''(\epsilon')$ от температуры в случае формиата иттрия наблюдаются по зависимости низкочастотного отклика («плеть»), при этом значение минимальной величины ϵ_0 низкочастотного «горба» меняется мало,

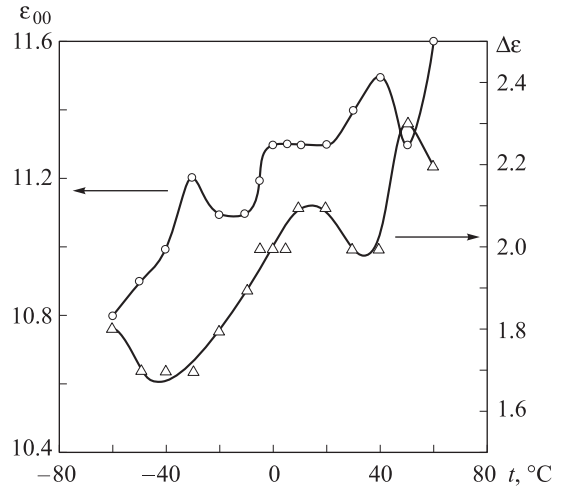


Рис. 7. Температурная зависимость силы диэлектрической релаксации $\Delta\epsilon$ и высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ для диаграмм Коула-Коула формиата иттрия (по данным рис. 6)

от 12.6 до 13.7, во всем диапазоне температур. Аномалии были отмечены у $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ — силы диэлектрической релаксации, которые характеризуют интенсивность наблюдаемого процесса (рис. 7). Излом $\Delta\epsilon$ приходится на -40° С, -10° С и +40° С, что совпадает с аномалиями ϵ_∞ (рис. 7) и $\lg \tau(1/T)$ (рис. 4).

Обсуждение результатов экспериментов

В ряде работ уже обсуждалось аномальное поведение диэлектрических свойств и электропроводности в области низких частот на кристаллогидратах и гидрополимерах с водородными связями $O-H \cdots O$ длиной от 2.6 до 2.9 Å [1]. Поведение диэлектрических свойств, общее для столь разнородных по химическому составу, структуре, агрегатному состоянию и свойствам объектов, указывает на реакцию определенного структурного фрагмента, однотипного в названных образцах. В нашем случае, очевидно, таким фрагментом структуры является слабая водородная связь $O-H \cdots O$. Диэлектрические аномалии в таких объектах, как колеманит [4], триглицинтеллурат, динлициннитрат [2] сопровождаются повышением электропроводности и обладают четко выраженной частотной зависимостью в интервале 1 Гц — 30 кГц, что свидетельствует о подвижности носителей, которой могут обладать реально протоны. По многим экспериментальным исследованиям энергия активации протонной проводимости от 0.35 до 1.2 эВ, что соответствует дрейфу и диффузии носителей заряда. Для протонов это прыжковая проводимость, если степенной параметр s во фрактально-временном законе > 0.8 [9]. Снижение релаксационных характеристик выше некоторой температуры (в наших объектах ~ 40° С) указывает на смену типа прыжковой протонной проводимости.

Согласно нашему предположению, протоны на водородных связях «невозмущенной» решетки находятся на низких уровнях, а после резкого охлаждения переходят на более высокие уровни, близкие к барьеру двухминимумного потенциала. При резком охлаждении в образце возникают термоупругие напряжения, по-видимому,

разнонаправленные в приповерхностной и внутренней области [10]. К этому добавляются внутренние поля смещения, сформированные естественными дефектами и пирозффектом при изменении температуры. При перезаселении протонных уровней происходит изменение также зарядовых состояний, что влияет на величину дипольного момента пар кислородов, поляризуемости, протонной проводимости и общей проводимости решетки. В этом случае протонная проводимость должна играть в диэлектрическом отклике существенную роль, а выравнивание зарядовых состояний влияет на температуру спада $\sigma(T)$ (в нашем случае 40–50°С).

Приведенное качественное обсуждение появления диэлектрического отклика показало его общность для монокристаллических (полярных и неполярных) сред. Нами ранее наблюдались проявления нехарактерных диэлектрических свойств у монокристаллов с водородными связями после воздействия на них резкого (~20 град/мин) охлаждения. У линейного пирозлектрика нитрата бария моногидрата после резкого охлаждения до –20°С исчезает пирозффект в интервале температур от –15 до 30°С [11], а у неполярного кристалла мочевины, наоборот, появлялся устойчивый пирозффект [6]. У не имеющих полярной фазы кристаллов алюмокалиевых квасцов после приведенного выше температурного воздействия обнаружена аномалия диэлектрической проницаемости и пирозкоэффициента, подобная сегнетоэлектрическому фазовому переходу около 0°С [12].

Заклучение

Полученные экспериментальные результаты для кристаллогидрата формиата иттрия дают дополнитель-

ный материал по исследованию влияния водородной связи на его электрические свойства. Расчет времен релаксации и других характеристик и их температурное поведение позволяют выявить ряд особенностей, характерных только для кристаллов с водородными связями.

Список литературы

1. Гаврилова Н.Д., Новик В.К. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 57.
2. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Медведев И.Н. // Неорг. ганич. материалы. 1993. **29**, № 3. С. 403.
3. Ситникова Н.Л., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1998. № 2. С. 42.
4. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Антоненко А.А. // Неорг. ганич. материалы. 2006. **42**, № 7. С. 858.
5. Красильников П.М. // Компьют. иссл. и моделирование. 2009. **1**, № 3. С. 297.
6. Гаврилова Н.Д., Зайцева О.Е., Слабкая Г.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1992. **33**, № 1. С. 96.
7. Фурманова Н.Г., Соболева Л.В., Белова Н.В. и др. // Кристаллография. 1981. **26**, № 6. С. 1315.
8. Kremer F., Schonhals A. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin, 2003.
9. Брыскин В.В., Дьяков М.Д., Мужбда В.И. и др. // Физ. тверд. тела. 1981. **23**, № 5. С. 1516.
10. Загоруйко М.Б., Резников Б.А., Тяпунина Н.А. и др. // Физ. тверд. тела. 1966. **8**, № 1. С. 166.
11. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. **57**, № 3. С. 123.
12. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М. // Неорг. ганич. материалы. 1994. **30**, № 8. С. 1087.

Low-frequency dielectric properties yttrium formate crystallohydrate on heating after quick cooling up to –60°С

N. D. Gavrilo^a, A. M. Lotonov^a, A. A. Davydova

Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^alotonov@polly.phys.msu.ru.

It has been studied features of dielectric properties yttrium formate crystallohydrate on heating after quick cooling up to –60°С. There has been received and analyzed frequency dependences ($10^{-1} \div 10^9$ Hz) of dielectric permittivity and conductivity. There are some anomalies in the short temperature range of dielectric properties yttrium formate crystallohydrate. The experimental data are used to evaluate the activation energies of relaxation processes. It is supposed that the observed anomalies are assumed to be associated with changes in the dynamics of protons in hydrogen bonds.

Keywords: dielectric dispersion, permittivity, relaxation time, yttrium formate crystallohydrate.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 77.80.Bh.

Received 23 July 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2012).

Сведения об авторах

1. Гаврилова Надежда Дмитриевна — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-44-08.

2. Лотонов Александр Михайлович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru.

3. Давыдова Анастасия Алексеевна — студентка.