

Проблема линейной диэлектрической дисперсии в кристаллах и полимерах

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 09.07.2012, подписана в печать 15.10.2012.

На примере различных диэлектрических материалов показаны некоторые общие закономерности дисперсионного поведения электрических характеристик. Обсуждаются механизмы возникновения релаксационных процессов и линейный диэлектрический отклик на диаграмме $\varepsilon''(\varepsilon')$.

Ключевые слова: диэлектрическая дисперсия, диэлектрическая проницаемость, кристаллогидрат формиата иттрия, формиата гольмия, формиата эрбия.

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

Введение

Диэлектрические материалы, как кристаллические, так и полимерные, находят широкое применение во многих областях — радиотехнике, квантовой электронике, голографических и оптоэлектронных системах. Важным этапом использования этих материалов является знание их параметров (диэлектрическая проницаемость, проводимость и т. д.), зависимость этих параметров от температуры, электрических и механических полей и особенно от частоты электрических импульсов воздействия. Для получения нужных материалов и управления их свойствами необходима разработка фундаментальных физических законов, которые объясняют поведение объектов, в том числе диэлектрический отклик кристаллов, полимеров и пленок при разных воздействиях. Поведение диэлектриков в области низких частот (ниже 1 кГц) изучено недостаточно и в основном

на сегнетоэлектриках и системах на их основе (кристаллах, композитах, пленках Ленгмюра–Блоджетт), где присутствуют доменные и межфазные границы, участвующие в формировании низкочастотного диэлектрического отклика.

Настоящая работа базируется на результатах исследования диэлектрической дисперсии кристаллогидратов формиатов $(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эрбия, иттрия и гольмия в частотном диапазоне $f = 0.07 - 10^6$ Гц. Из многообразия диэлектрических параметров мы выбираем диэлектрическую проницаемость $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$, проводимость $\sigma = \varepsilon''\omega\varepsilon^0$ и диэлектрический модуль $M^* = 1/\varepsilon^*$ ($M'' = \varepsilon''/[(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]$) [1].

Измерения проводились на кристаллогидратах — линейных пироэлектриках без фазовых переходов и доменных границ с одним типом водородной связи $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ длиной $< 2.7 - 2.9 \text{ \AA}$ — формиатах редкоземельных элементов Er, Y, Ho [2–5].

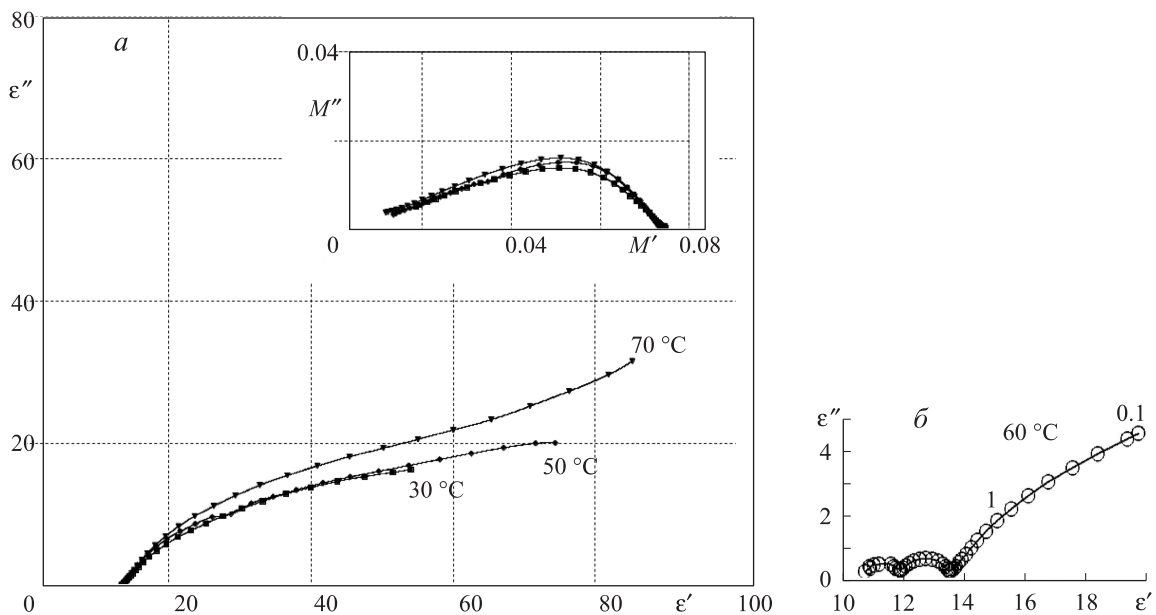


Рис. 1. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ кристаллогидратов формиатов: эрбия при нагревании после резкого охлаждения от 20 до 70 °С (на вставке диаграмма $M''(M')$) (а), иттрия при нагреве после резкого охлаждения (б), эрбия при нагревании от 20 °С (в), гольмия при нагревании от 20 °С (г). Температуры указаны около кривых и частоты указаны около экспериментальных точек в Гц

Методика измерений

Пространственная группа формиатов $P2_12_12_1$. В структуре содержатся две молекулы воды на элементарную ячейку, при этом атом водорода формиатной группы не образует водородной связи ни с одним из кислородов кристалла. Напротив, атом водорода, принадлежащий молекуле воды, входит в водородные связи атомов кислорода воды и атомов кислорода формиат-ионов. Потеря воды кристаллогидратов формиатов наблюдается при $140\text{--}160^\circ\text{C}$. Как упоминалось выше, формиаты — уникальные объекты, так как содержат четыре водородных связи $\text{O}\cdots\text{H}\text{--}\text{O}$ длиной $2.7\text{--}2.9\text{ \AA}$ и никаких других Н-связей.

Образцы кристаллогидратов формиатов гольмия полярного среза имели площадь 0.06 см^2 и толщину 1 мм . Electroдами служила серебряная паста.

Диэлектрические характеристики (ϵ' , $\text{tg } \delta$) выбранных материалов были получены с помощью широкополосного спектрометра BDS Novocontrol (Concept 40) при температурах от -60 до $+120^\circ\text{C}$ в диапазоне $0.07\text{--}10^6\text{ Гц}$ при двух режимах нагревания. Температу-

ра изменялась с шагом в пределах $2\text{--}3^\circ\text{C}$ и выдерживалась в пределах 10 мин . В первом режиме измерения велись при нагревании от 60 до 120°C . Во втором режиме на первом этапе в режиме термоудара — резкое охлаждение от комнатной температуры до -60°C происходит со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. При -60°C образец выдерживался примерно 20 мин , после чего измерения проводились в обычном режиме нагревания до 70°C (через $3 \div 5^\circ\text{C}$).

Данные низкочастотных диэлектрических измерений позволяют выявлять особенности молекулярной динамики и роли в ней отдельных фрагментов структуры. Проводимость всех трех формиатов имеет одинаковый ход $\sigma \sim \epsilon^s$ и близкие значения от 0.1 до 10^4 Гц . Фрактально-степенной параметр s изменяется в диапазоне $0.8 \div 1$ при низких частотах и в диапазоне $0.5 \div 0.7$ свыше 10^4 Гц . Это означает, что во всех трех формиатах имеет место прыжковая протонная проводимость. Уменьшение s при высоких частотах определяется рассеянием на стопорах.

На рис. 1, а, б, в представлены диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$

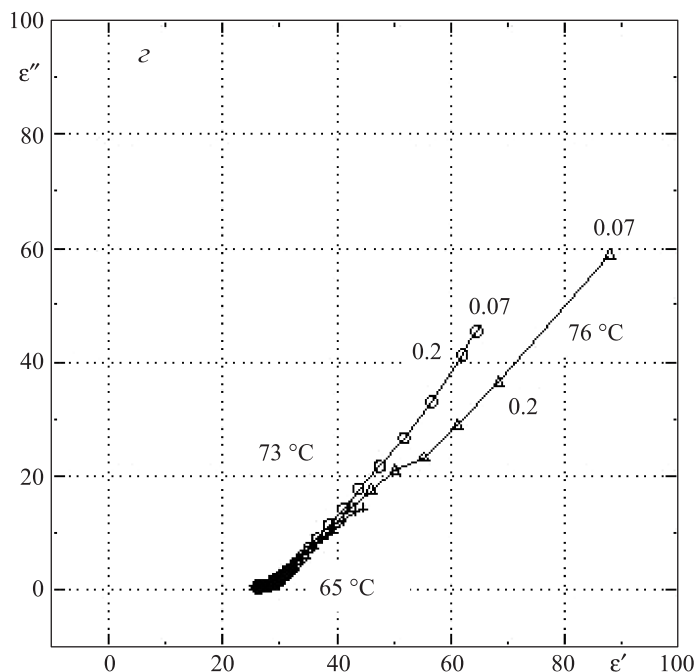
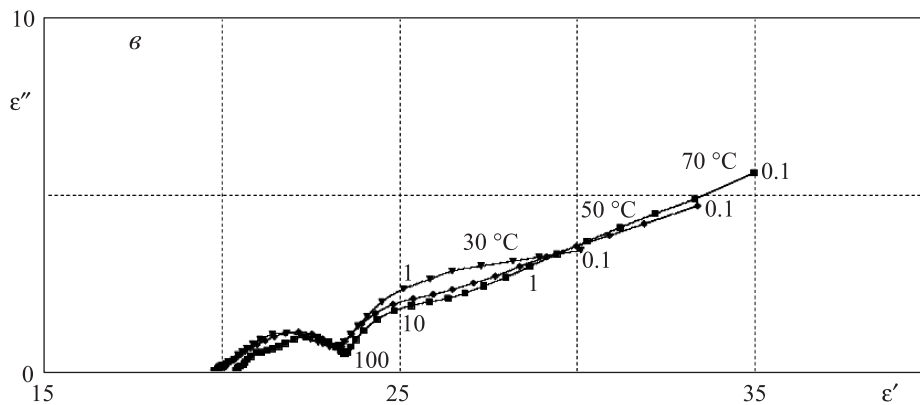


Рис. 1. Окончание

для трех кристаллогидратов формиатов эрбия, иттрия, гольмия. Они отличаются по температурам включения линейного участка дисперсии. Сравнивались результаты для формиатов эрбия и иттрия, которые перед нагреванием были резко охлаждены (рис. 1, а, б), и два других — гольмия и эрбия, которые измерялись при нагревании выше 20 °С (рис. 1, в, г). У формиатов иттрия линейная дисперсия начинается от -10 °С, у формиатов эрбия — от -60 °С, до которой охлаждали образец. Формиат гольмия не удалось охладить до такой температуры, но при нагревании от 20 °С линейная дисперсия присутствует от 20 до 76 °С. Выше 76 °С в формиате гольмия начинается процесс разрушения протонной подрешетки, аналогичный процессу в иньоните. И это требует более пристального изучения.

Обсуждение результатов

В случае дебаевской дисперсии в равновесном состоянии диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ имеют вид правильной полуокружности (диаграммы Коула-Коула). Сила дисперсии $\Delta\epsilon = \epsilon^\infty - \epsilon^0$ от самой верхней частоты до самой нижней остается неизменной. В ряде работ диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ состоят из двух или более частей: полуокружность дебаевского типа или типа Гаврильяка-Негами на частотах выше 10^3 Гц; участок линейной дисперсии при $f < 10^3$ Гц.

Для кристаллогидратов формиата иттрия процесс дебаевского типа присутствует от -60 до 70 °С и не меняется с температурой; вторая полуокружность при высоких частотах с температурой почти не меняется, но при температуре примерно -10 °С на частотах меньше 10 Гц возникает линейная дисперсия, которая возрастает с температурой до 70 °С.

Диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$, состоящая из двух частей, наблюдается в ряде сегнетоэлектриков: полуокружность дебаевского типа и линейная дисперсия. Особенность этих наблюдений состоит в том, что линейная дисперсия имеет место в основном вблизи точек фазовых переходов (T_C). Например, в следующих сегнетоэлектриках — триглицинсульфате ($T_C = 49^\circ\text{C}$), сегнетовой соли ($T_C = -18^\circ\text{C}$), титанате бария ($T_C = 120^\circ\text{C}$) и пленке Ленгмюра-Блуджетт поливинилиденфторида с трифторэтиленом ($T_C = 110^\circ\text{C}$). Эту линейную дисперсию (рис. 2) авторы связывают с откликом на внешнее поле релаксаций доменных границ [6, 7], которые включаются в диэлектрический отклик в результате уменьшения спонтанной поляризации в непосредственной близости от T_C . В работах [1, 8, 9] для объяснения диэлектрического отклика привлекается представление о мультифрактальном временном поведении (множестве Кантора), что приводит к зависимостям $\epsilon' \sim \omega^n$, $\epsilon'' \sim \omega^k$ и $\sigma' \sim \omega^s$, где ω — круговая частота ($\omega = 2\pi f$), а n, k, s — нецелочисленные степенные параметры. Но такая ситуация возможна, только когда система неравновесна (неэргодична) [6, 7], и мы приходим к немарковским релаксационным процессам: последующее событие (диэлектрический отклик) зависит от предшествующего состояния, в результате которого система не успела прийти в состояние равновесия за время между двумя событиями. Предыстория остается определяющей для сегнетоэлектриков ниже частот

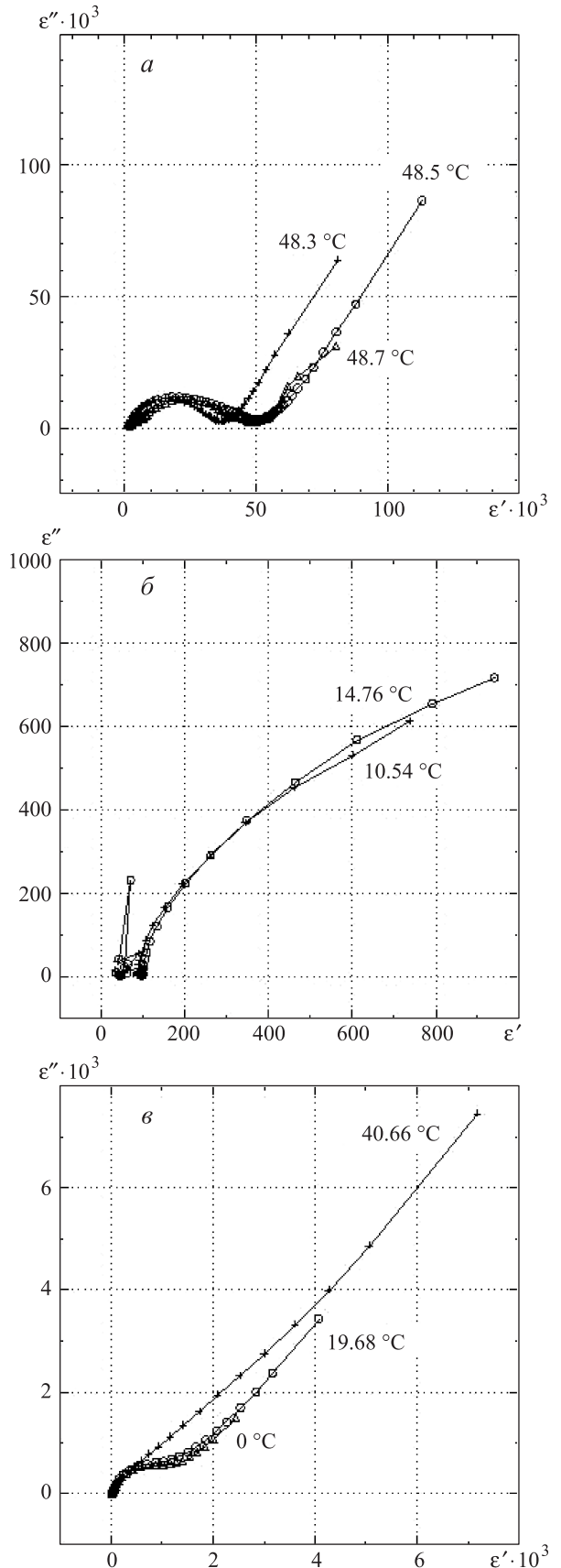


Рис. 2. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ для сегнетоэлектриков вблизи точки Кюри T_C : а — триглицинсульфата ($T_C \sim 49^\circ\text{C}$), б — сегнетова соль ($T_C \sim 24^\circ\text{C}$), в — колеманит ($T_C \sim -8^\circ\text{C}$). Температура измерения указана на рисунке

порядка 100 Гц, для формиатов иттрия — ниже 10 Гц и меньше 10^4 Гц для формиатов эрбия.

Следует напомнить, что время немарковской релаксации вблизи фазовых переходов в сегнетоэлектриках зависит от чистоты кристалла, т.е. от количества дефектов и примесей. В отдельных случаях время релаксации может составлять не доли секунды, а минуты и более.

Мигрирующие дефекты способны освобождать «замороженные» диполи и включать их в мгновенную переориентацию комплексной диэлектрической проницаемости. Немарковская релаксация — общая проблема, касающаяся диэлектриков и полупроводников. Следует

принимать во внимание при переходах порядок–беспорядок, особенно в неидеальных кристаллах и многих других полимерных системах.

Исследованию формиатов предшествовали работы по изучению диэлектрического отклика [10] кристаллогидратов колеманита, триглицинсульфата, диглициннитрата с $O \cdots H-O$ связями длиной $< 2.7-2.9 \text{ \AA}$ при нагревании после резкого охлаждения в интервале температур $-40 \div 60^\circ C$ и частотном диапазоне $0.1-10^6$ Гц. Такой режим приводил к возникновению в кристаллах термоупругих напряжений, которые сохранялись при нагревании до $\sim 40^\circ C$ и вызывали увеличение ϵ' при температурах $-10 \div 40^\circ C$ на частоте ниже 10 Гц; а также увеличение σ' в том же температурном диапазоне на частотах до 10^6 Гц (рис. 2).

В кристаллах с $O \cdots H-O$ водородными связями, перечисленными в этой статье, в том числе в формиатах, проводимость $\sigma' \sim \omega^s$ имеет все признаки протонной прыжковой проводимости [11]; $S = 0.8$. Энергии активации имеют порядок величины $0.4-0.74$ эВ. На рис. 1, а на вставке приведена диаграмма $M''(M')$ которая также подтверждает, что при низких частотах в формиате Ег диэлектрический отклик обусловлен проводимостью.

В работах [10, 12] для объяснения увеличения диэлектрической проницаемости и проводимости при низких частотах используется модель деформированного двухминимумного потенциала. Переход протонов на более высокие энергетические уровни происходит за счет энергии фазового превращения или энергии термоупругих напряжений, что приводит к туннельной (безактивационной) проводимости.

На рис. 2 приведены примеры кристаллов с водородными связями длиной $2.7-2.9 \text{ \AA}$, к которым применима эта модель формирования линейной диэлектрической дисперсии за счет увеличения компоненты протонной проводимости в диэлектрическом отклике, хотя и не исключается вклад динамики доменных границ вблизи температуры T_C . На рис. 3 приведены примеры сегнетоэлектриков (пленки $Sb_2P_2S_6$ [13], титаната бария и LB пленки ПВДФ + ТрФЭ) с линейной дисперсией вблизи точки Кюри. Во всех объектах протонов нет, проводимость прыжковая, и предлагаемая модель может быть использована.

Изменение диэлектрического отклика при нагревании лучше всего отследить по частотной зависимости ϵ'' . При аппроксимации $\epsilon''(\omega)$ функцией Гаврильяка–Негами (рис. 4) можно отметить два релаксационных процесса [14, 15] для формиата эрбия, один из которых проявляется ниже $\sim 40 \div 50^\circ C$ и второй возникает вблизи $\sim 40 \div 50^\circ C$ и существует выше этой температуры, где первый процесс уже отсутствует. Возможно, что эти релаксации определяются $OH \cdots O$ связями с водой (первый) и формиатным кислородом (второй) (рис. 4, б). В формиате иттрия (рис. 4, а) оба процесса присутствуют при всех температурах от 20 до $76^\circ C$, но смещаются по температуре «равномерно». Температура $40^\circ C$ в формиате эрбия отражает какой-либо протонный процесс, как в случае колеманита, диглициннитрата, триглицинтеллурата [10], возможен переход на более высокий уровень двухминимумного потенциала.

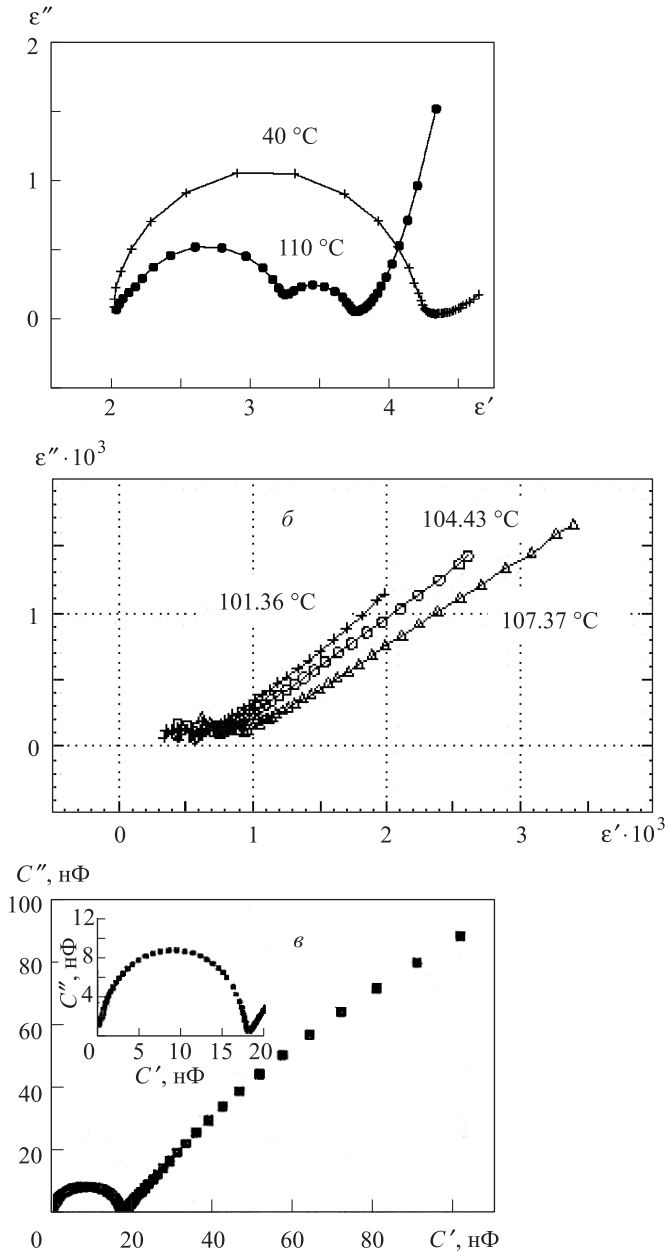


Рис. 3. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ сегнетоэлектриков: а — ПВДФ-ТрФЭ LB пленки толщиной 2 монослоя ($T_C \sim 110^\circ C$), б — $BaTiO_3$ ($T_C \sim 120^\circ C$); в — диаграммы емкости $C''(C')$ $Sn_2P_2S_6$ ($T_C \sim 67^\circ C$) [13].
Температура измерения указана на рисунке

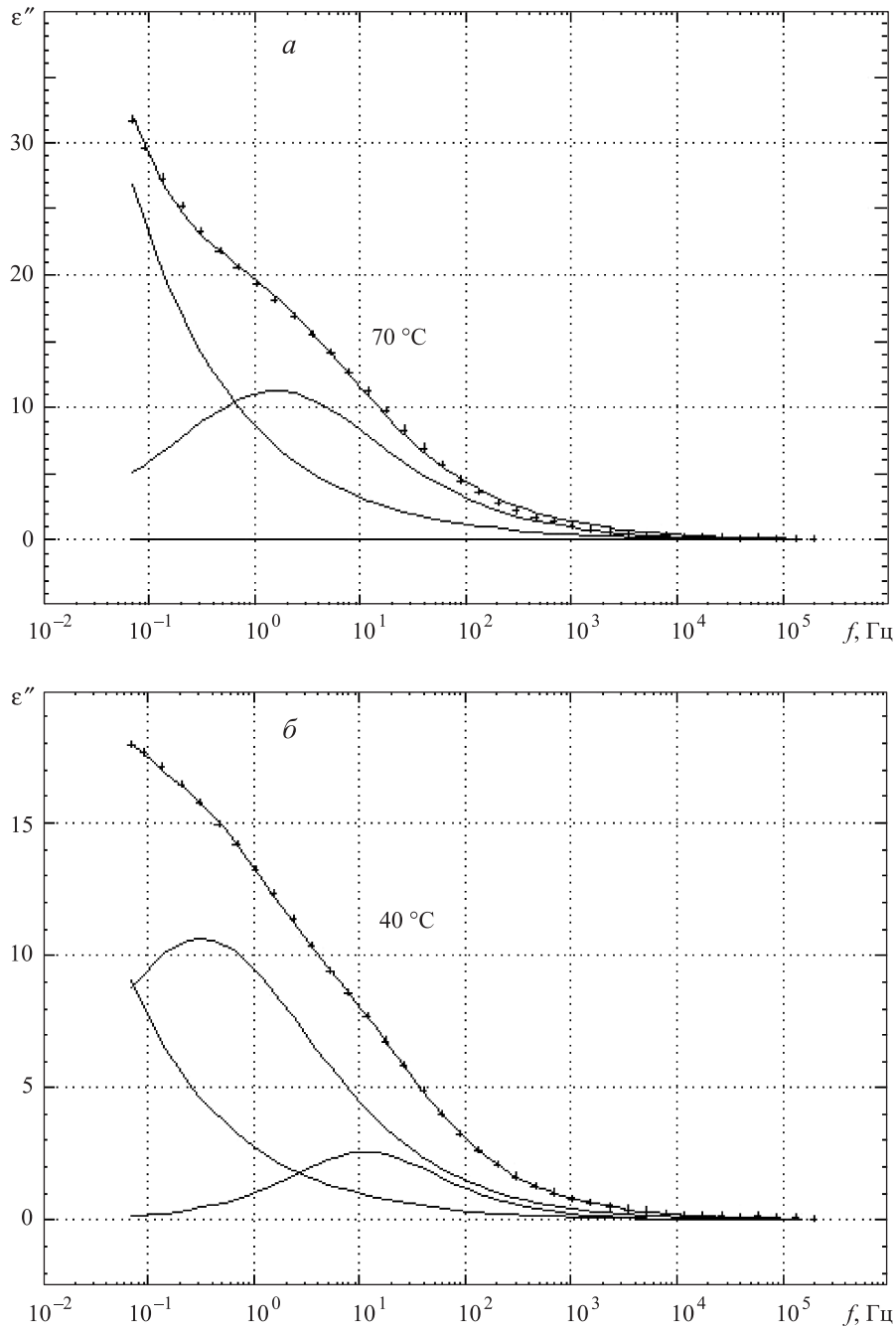


Рис. 4. Частотная зависимость $\varepsilon''(\omega)$ формиатов эрбия (а, б) и иттрия (в, г) и ее аппроксимация функцией Гаврильяка–Негами. Низкочастотная и высокочастотная релаксация диэлектрической проницаемости и проводимости аппроксимированы тонкими линиями, экспериментальная линия — крестиками

Заключение

Таким образом, в работе показано, что мультифрактальный характер диэлектрического отклика в области низких частот приводит к линейной дисперсии. Это явление, описываемое немарковскими процессами, характерно для широкого круга веществ различной структурной организации, которые находятся вдали от состояния равновесия (например, вблизи от точек фазовых переходов или после воздействия внешних механических и электрических полей).

Список литературы

1. Jonscher A.K. Universal Relaxation Low. London. Chelsea Dielectric Press, 1996.
2. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Давыдова А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 1. С. 87.
3. Соболева Л.В., Огаджанова В.В., Хапаева Л.Д. и др. // Кристаллография. 1984. **29**, № 3. С. 581.
4. Александровский А.Л., Израиленко А.Н., Рашкович Л.Н. // Квант. электроника. 1974. № 5. С. 1261.
5. Анцышкіна А.С., Порай-Кошиц М.А., Архангельский И.В. и др. // Координац. химия. 1976. № 2. С. 565.

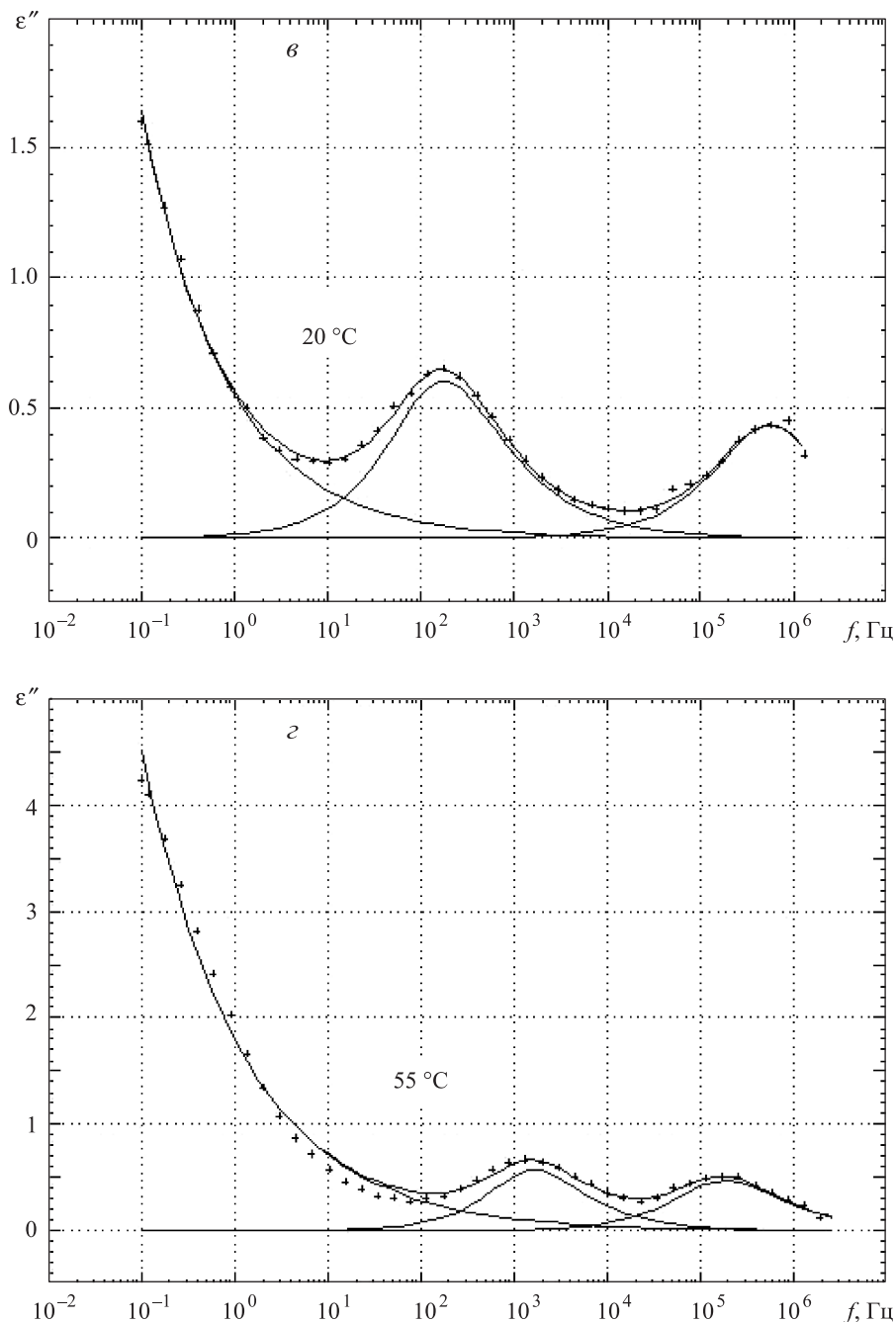


Рис. 4. Окончание

6. Галиярова Н.М., Горин Е.В., Вологирова Л.Х. и др. // Кристаллография. 1991. **36**, № 6. С. 1494.
7. Галиярова Н.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. **68**, № 7. С. 985.
8. Нигматуллин Р.Р. // ТМФ. 1992. **90**. С. 354.
9. Олемский А.И., Флат А.Я. // Успехи физ. наук. 1993. **165**, № 12. С. 1.
10. Гаврилова Н.Д., Новик В.К. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 57.
11. Брыскин В.В., Дьяков М.Д., Мужбда В.И. и др. // ФТТ. 1981. **23**, № 5. С. 1516.
12. Красильников П.М. // Компьютерное исследование и моделирование. 2009. № 3. С. 297.
13. Солнышкин А.В., Богомолов А.А., Киселев Д.А. и др. // Поверхность. 2006. № 1. С. 21.
14. Havriliak S., Cole R., Cole J. // Chem Phys. 1955. **23**. P. 2455.
15. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. **8**. P. 161.

Problems of linear dielectric dispersion in crystals and polymers**N. D. Gavrilova, 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: ^a lotonov@polly.phys.msu.ru.*

On an example of various dielectric materials, some general patterns of dispersive behavior of electrical characteristics are shown. Mechanisms of relaxation processes and a linear dielectric response on the $\epsilon''(\epsilon')$ diagram are discussed.

Keywords: dielectric dispersion, permittivity, formate erbium, formate yttrium, formate holmium crystallohydrate.

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

Received 9 July 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2013).

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.