

Электропроводность, диэлектрическая проницаемость и электрический модуль кристаллогидратов формиата эрбия на частотах 0.07 Гц — 1 МГц

Н. Д. Гаврилова^a, 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: ^anovikmp@orc.ru*

Статья поступила 24.10.2012, подписана в печать 23.11.2012.

Исследовалось влияние на низкочастотный диэлектрический отклик кристаллогидратов формиата эрбия нагревания после резкого охлаждения до -60°C . Ранее такое исследование проводилось для объектов различной химической природы и структурной организации (в кристаллах колеманита, диглициннитрата, триглицинтеллурата и ряда полимеров с водой). Эти вещества объединял один структурный фрагмент — слабая водородная связь $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ длиной $0.26 \div 0.29$ нм. Общей чертой этих измерений являлся резкий взлет диэлектрической проницаемости на порядки на частотах $0.1 \div 4$ Гц в области 0°C , при нагревании после резкого охлаждения, и спад в области 40°C . Для объяснения подобных явлений может быть привлечена модель деформации двухминимумного потенциала в поле термоупругих напряжений и других молекулярных полей.

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

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

Введение

Релаксационное поведение электрических параметров (диэлектрическая проницаемость ϵ' , ϵ'' , тангенс потерь $\text{tg}\delta$, проводимость σ) в веществах различной химической и структурной организации с водородными связями одинаковой длины имеют сходные особенности диэлектрического отклика. В работах [1–3] обсуждались температурно-частотные зависимости ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$ кристаллогидратов, полимеров и гидрогелей, $\text{OH}\cdots\text{O}$ водородные связи длиной $0.26 \div 0.29$ нм. Такая же связь имеет место во льдах и в воде, что означает, что большое количество материалов, в том числе биополимеров с водой, может проявлять подобное аномальное поведение перечисленных параметров.

В представленной работе мы исследовали диэлектрические свойства кристаллогидрата формиата иттрия в интервале частот 0.07 Гц \div 1.0 МГц и температур $-60 \div 70^\circ\text{C}$ при нагревании после резкого охлаждения [4]. В нашем случае формиаты эрбия и иттрия — уникальные объекты, так как содержат четыре связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ длиной $0.26 \div 0.29$ нм и никакой другой длины Н-связей не имеют. Поэтому можно надеяться, что поведение диэлектрических параметров и их аномалий по температуре и частоте будут аналогичны аномалиям в веществах с подобными связями. При исследовании кристаллов колеманита [1–2], диглициннитрата и триглицинтеллурата [1–3], а также кристаллогидрата формиата иттрия [4] акцентировалось внимание на высоком значении диэлектрической проницаемости и проводимости и на их резком спаде в области 40°C . Другие аномалии имели место при приблизительно -10°C и в формиате иттрия при -35°C . Все аномалии были получены при нагревании после резкого охлаждения со скоростью примерно -20 град/мин до -40 и -60°C для формиата иттрия [4].

Релаксационные процессы тесно связаны с беспорядком в кристалле — идеальная система не может релаксировать, для нее характерно стохастическое или вероятностное поведение. Таким системам свойственна прыжковая проводимость, имеющая фрактально-степенной закон, что является их естественным следствием независимо от допущений относительно распределения времен ожиданий и времен релаксации.

Методика измерений

Кристаллогидраты группы формиатов эрбия, гольмия, иттрия являются линейными пироэлектриками, а формиат лития — сегнетоэлектриком [7]. 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 атомов кислорода в кристалле. Напротив, атом водорода, принадлежащий молекуле воды, входит в водородные связи кислорода воды и кислорода формиат-ионов. Потеря воды кристаллогидратов формиатов наблюдается при $140 \div 160^\circ\text{C}$. Как упоминалось выше, формиаты — уникальные объекты, так как содержат четыре водородных связи $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ длиной $0.26 \div 0.29$ нм и никаких других Н-связей.

Образцы кристаллогидратов формиатов эрбия полярного среза имели площадь 0.17 см² и толщину 0.144 см. Electroдами служила серебряная паста. Диэлектрические измерения (ϵ' , $\text{tg}\delta$) проводились на широкополосном спектрометре Novoscontrol Concept 40 при температурах $-60 \div +70^\circ\text{C}$ в диапазоне $0.07-10^6$ Гц при двух режимах нагревания. Температура изменялась с шагом в пределах $2 \div 3^\circ\text{C}$ и выдерживалась в пределах 10 мин. В первом режиме измерения велись при нагревании от 30 до 70°C . Во втором режиме на первом

этапе в режиме термоудара — резкое охлаждение от комнатной температуры до -60°C происходит со скоростью 20 град/мин. При -60°C образец выдерживался примерно 20 мин, после чего измерения проводились в обычном режиме нагревания.

Данные низкочастотных диэлектрических измерений позволяют выявлять особенности молекулярной динамики и роли в ней отдельных фрагментов структуры.

Результаты исследований

Полученные трехмерные (рис. 1, 2) и двумерные (рис. 3–6) графики позволяют найти более информативные зависимости параметров ϵ' , $\text{tg } \delta$ и производных от них для двух режимов измерений. На рис. 1, 2 для двух режимов измерений приведены температурно-частотные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ'' . На базе этих измерений получены диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ для упомянутых режимов. Для всех диаграмм участок от 0.07 Гц до единиц Гц выглядит как плеть, длина которой возрастает при увеличении температуры. «Высокочастотный горб» (рис. 3) наблюдается только в режиме нагрева от 30 до 70°C и отсутствует при нагревании после резкого охлаждения во всем температурном интервале измерений. Для «горба» не обнаружено увеличение ϵ'' и увеличения силы дисперсии $\Delta\epsilon'$, которое остается равной 3 при всех измерениях. Для самых нижних частот ϵ' в режиме термоудара увеличилось от 35 до 85, а ϵ'' — от 5 до 25. Отметим незначительный излом на кривых $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ при температуре 45°C . Диэлектрические аномалии при этой температуре обсуждались нами в работе [1].

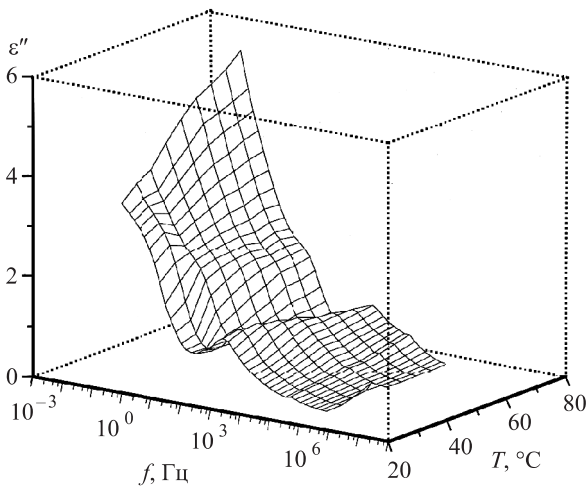


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости кристаллогидрата формиата эрбия при нагревании от 30 до 70°C

Отсутствие «горба» в диаграммах $\epsilon''(\epsilon')$ (рис. 4) в нашем диапазоне частот, по-видимому, наблюдается впервые. Такое поведение удобно рассматривать с использованием комплексного диэлектрического модуля $M^* = 1/\epsilon^*$. Мнимая часть модуля M'' преобразовывает низкочастотный рост ϵ'' , вызываемый полной проводимостью, в пик проводимости, частота которого определяет омическую частотную релаксацию, связанную с величиной проводимости на постоянном токе $f_{\sigma} \sim \sigma_{dc}$ (соотношение Бартона–Накодзими–Намикавы [9, 12]).

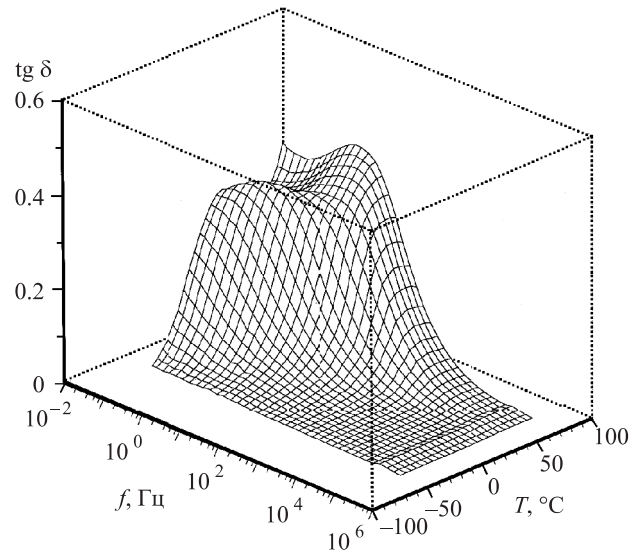


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость $\text{tg } \delta$ кристаллогидрата формиата эрбия при нагревании после резкого охлаждения до -60°C

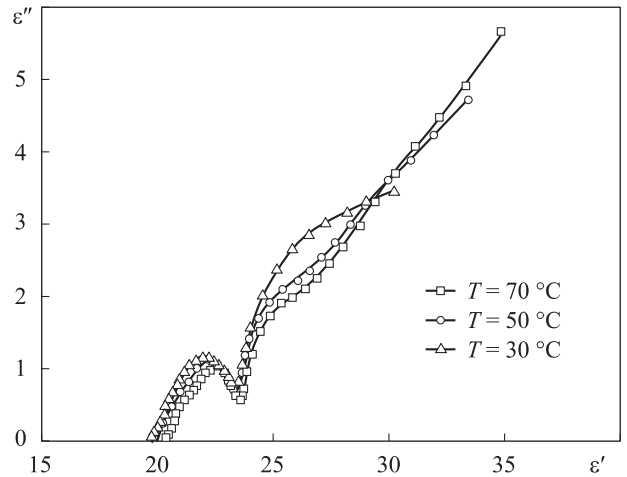


Рис. 3. Диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ кристаллогидрата формиата эрбия при нагревании от 30 до 70°C для температур $30, 50$ и 70°C

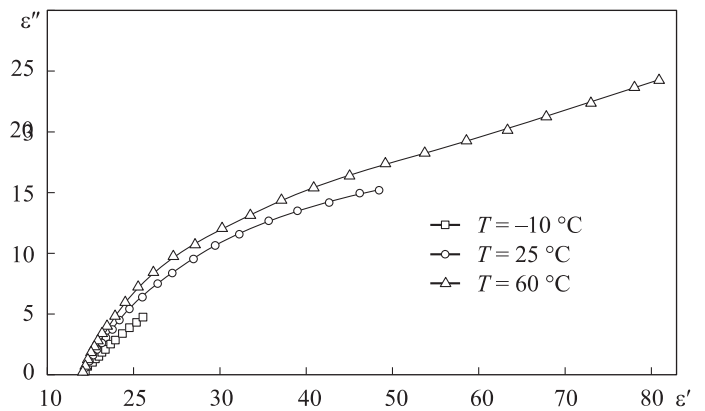


Рис. 4. Диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ кристаллогидрата формиата эрбия при нагревании от -60°C после резкого охлаждения для температур $-10, 25$ и 60°C

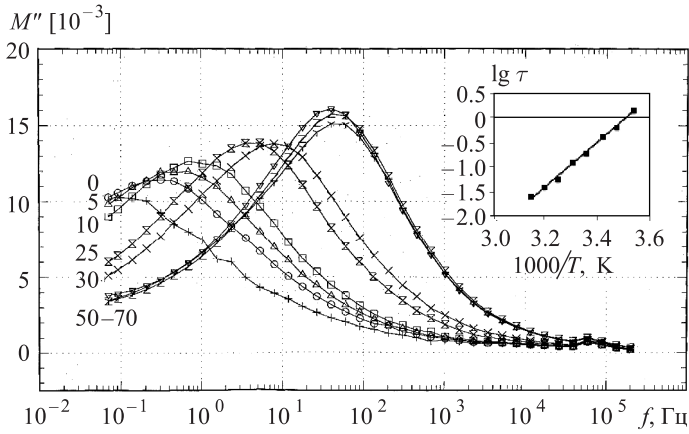


Рис. 5. Частотная зависимость мнимой части диэлектрических модулей M'' кристаллогидрата формиата эрбия при нагревании от 0°C после резкого охлаждения до -60°C . Температуры кривых указаны в $^\circ\text{C}$. На вставке: Зависимости времен релаксации по данным рис. 5 от обратной температуры

Мнимая часть диэлектрического модуля $M'' = \epsilon'' / [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2]$ от частоты для разных температур приведена на рис. 5 для кристаллогидрата формиата эрбия при нагревании после резкого охлаждения. Из рисунка видно, что в интервале температур $-60 \div -10^\circ\text{C}$ максимум частоты имеет место ниже 0.07 Гц, а в диапазоне температур $0 \div +40^\circ\text{C}$ частоты максимумов приходятся на $10^{-1} \div 7$ Гц. Выше $40 \div 45^\circ\text{C}$ максимум M'' сдвигается очень слабо от частоты 70 Гц в область низких частот, что в известных нам работах ранее не встречалось [4, 9–12].

На врезке рис. 5 приведена зависимость времени релаксации $\tau = 1/(2\pi f_{\text{max}})$ от обратной температуры $1/T$ (аррениусовы координаты). Согласно закону $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, где k — постоянная Больцмана, была определена энергия активации $E = 0.76$ эВ. Это дает основание предполагать, что носителями заряда в объекте измерений являются протоны.

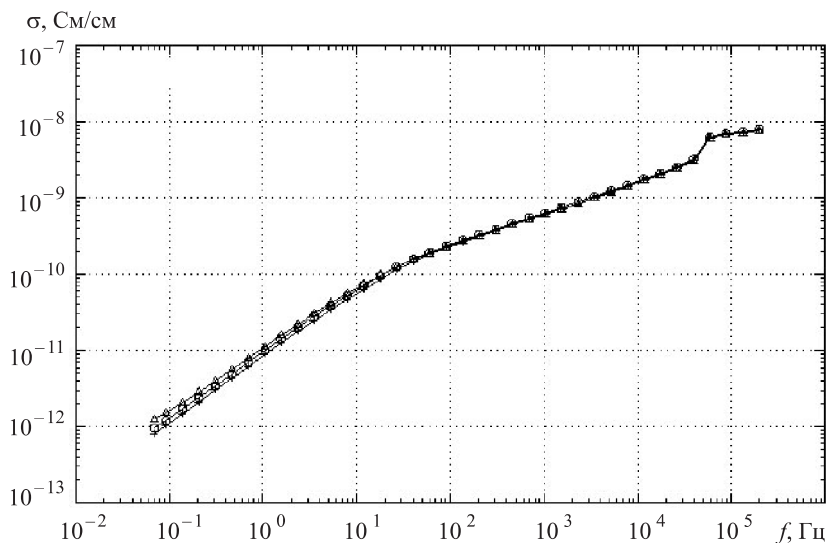


Рис. 6. Частотная зависимость проводимости кристаллогидрата формиата эрбия для высоких температур $55-70^\circ\text{C}$ при нагревании после резкого охлаждения до -60°C

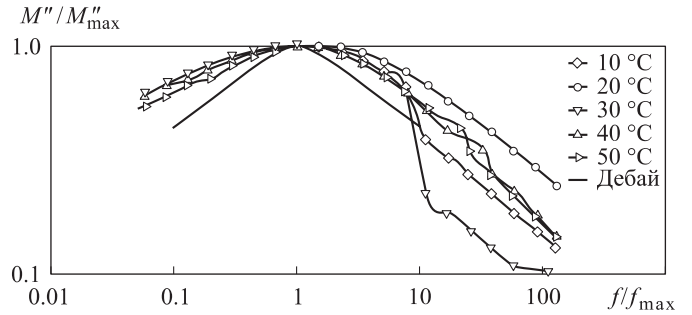


Рис. 7. Нормированные по частоте и амплитуде пики $M''(f)$ для пяти значений температуры по данным рис. 5 для кристаллогидрата формиата эрбия

На рис. 7 по данным рис. 5 показаны нормированные по частоте и амплитуде пики $M''/M''_{\text{max}} (f/f_{\text{max}})$ для ряда температур и проиллюстрирована форма пика по отношению к дебаевскому. Ниже 40°C ширина пика больше дебаевской. Наклон крыла пика справа и слева для выбранных температур одинаков и форма пика не меняется. Можно утверждать, что это свидетельствует о том, что нет смены режима проводимости, заряды не способны двигаться на дальние расстояния, и ограничены в своих потенциальных ямах. Уширение пика по отношению к дебаевскому связано с неоднородностями структуры, приводящими к пространственному распределению локальных проводимостей и времен релаксации, а также энергии потенциальных барьеров [5, 6]. Возможно, что в области $40 \div 45^\circ\text{C}$ в формиате эрбия происходит деформация двухминимумного потенциала для протона в одноминимумный, или возрастает потенциальный барьер.

Для определения механизма протонной проводимости σ может быть использована частотная зависимость $\sigma(\omega)$ для разных температур. По этим зависимостям был определен степенной параметр s фрактально-степенного закона $\sigma \sim \omega^s$ для высоких и низких частот (рис. 6). Для температур выше 25°C $s \sim 0.6$ для высоких частот, $s \sim 0.9$ в области самых низких частот. На средних температурах s имеет разброс от 0.8 до 1

при повышении частот от низких до высоких, что соответствует прыжковой проводимости [1, 13]. Значение $s = 1$ отвечает дрейфу зарядов. Механизм прыжковой проводимости позволяет понять изменение частотных зависимостей $\sigma(\omega)$ (рост на низких частотах рис. 6) и проводимости (рост с повышением частоты рис. 6). На низких частотах повышается вероятность многопозиционных перескоков, увеличивающих эффективное значение дипольного момента и ε .

Как следует из вышесказанного, для опытов при нагревании после резкого охлаждения до -60°C (рис. 1–4) и для неохлажденных образцов наблюдается возрастание $\text{tg } \delta$ при высоких температурах. Обращает на себя внимание на низких частотах очень высокий уровень ε'' и $\text{tg } \delta$, затрудняющий изучение релаксационных процессов (рис. 8). Причиной увеличения потерь на низких частотах является возрастание в высокотемпературной области электропроводности и проявление эффектов Максвелла–Вагнера. Для аппроксимации и анализа частотных зависимостей ε'' широко используются уравнения Гаврильяка–Негами. С учетом вклада проводимости это уравнение для двух релаксационных процессов: I — низкочастотного (I-НЧ) и II — высокочастотного (II-ВЧ):

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^2 \frac{\Delta\varepsilon_j}{[1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}]^{\beta_j}},$$

где ε_∞ — мгновенная (при бесконечной частоте) диэлектрическая проницаемость; τ_j — время релаксации и $\Delta\varepsilon_j$ — интенсивность релаксации j -процесса; α_j и β_j — параметры j -го процесса, отражающие отклонение процессов от дебаевской модели, для которой $\alpha_j = \beta_j = 1$.

Параметр $0 \leq \alpha_j \leq 1$ характеризует ширину распределения времен релаксации, параметр $0 \leq \beta_j \leq 1$ — асимметричность функции времен релаксации. На рис. 8 приведены зависимости от частоты диэлектрического отклика ε'' при 50°C (нагревание после резкого охлаждения до -60°C) формиата эрбия с аппрокси-

мацией с помощью уравнения Гаврильяка–Негами. Как видно из рисунка, аппроксимация выделяет 5 кривых: «+» — экспериментальные данные, 1 — аппроксимации, 2, 3 — функции Гаврильяка–Негами, 4 — проводимости.

Можно отметить два релаксационных максимума при нагревании I-НЧ и II-ВЧ. Релаксация I (низкочастотная — НЧ) возникает при -10°C , смещается вниз по частоте и пропадает вблизи $40^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ (рис. 8) Релаксация II (высокочастотная — ВЧ) возникает вблизи 30°C и существует до 70°C . Очень осторожно можно предположить, что релаксация НЧ связана с водородными связями, скорее с водой, а за релаксацию ВЧ отвечают колебания диполей формиатной группы — иона эрбия.

Обсуждение результатов

Модель деформации двухминимумного потенциала водородной связи $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ (рис. 9) приведена для того, чтобы объяснить природу аномалий диэлектрического отклика, в том числе проводимости [5, 6]. При локализации в минимумах с координатами X_1 и X_2 протон приобретает от взаимодействия с колебаниями молекулярной системы среды энергию U_{1v} и U_{2v} соответственно окружающей температуре. При резком охлаждении пластины образца происходит возникновение термоупругих напряжений [8], которые распределяются в соответствии с формой и механическими свойствами образца и градиентами температуры. При охлаждении важную роль играет скорость охлаждения. Энергия термоупругих напряжений и является источником деформации двухминимумного потенциала $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ связи. При повышении температуры во внешнем электрическом поле становится возможным сначала туннельный, а затем и надбарьерный переход протоном между минимумами, так как выполняется соотношение

$$E_1 + U_{1v} = E_r, \quad E_2 + U_{2v} = E_r$$

(короткие двусторонние стрелки на рис. 9). При этом перемещении протонов изменяются зарядовые состоя-

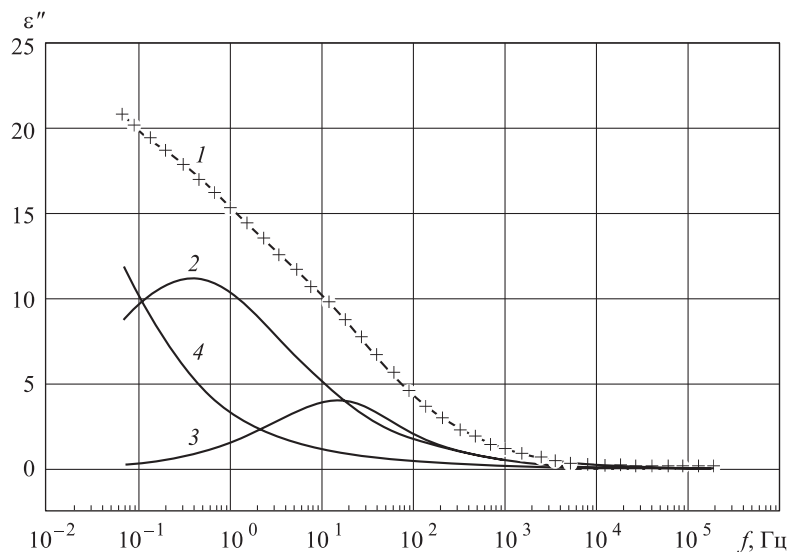


Рис. 8. Частотная зависимость ε'' при температуре 50°C после резкого охлаждения до -60°C (крестики — экспериментальные данные, 1 — аппроксимация, 2, 3 — функции Гаврильяка–Негами, 4 — вклад проводимости)

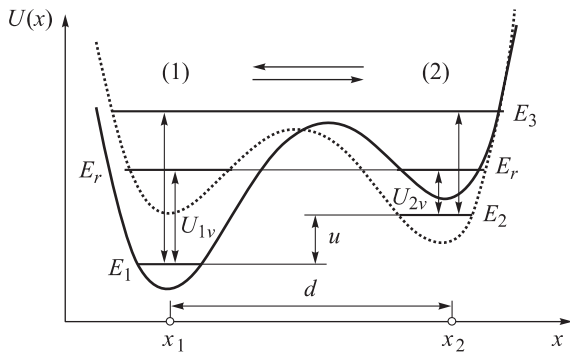


Рис. 9. Двухминимумный асимметричный потенциальный рельеф на длине водородной связи x : x_1 и x_2 — координаты минимумов локализации протона; d — расстояния между ними; E_1 и E_2 — энергии основного состояния протона в минимумах; E_2 — обозначение уровня, необходимого для перехода (туннельного или надбарьерного) из ямы в яму; E_3 — уровень энергии протона, соответствующий равновероятной локализации протонов около обоих атомов кислорода [5, 6]

ния ближайших атомов кислорода на $0.2e$ [5, 6]. При дальнейшем возрастании температуры увеличиваются значения U_{1v} и U_{2v} до выполнения соотношений $E_1 + U_{1v} = E_3$ и $E_2 + U_{2v} = E_3$ (длинные двусторонние стрелки рис. 9). Локализация протонов около атомов кислорода становится равновероятной, зарядовые состояния атомов кислорода выравниваются, их смещения во внешнем поле не дают вклада в макроскопическую поляризацию, диэлектрическая поляризация спадает. Возможно, для Н-связи $O \cdots H-O$ длиной $0.26-0.29$ нм переход на уровень E_3 приходится на $40-45^\circ C$. Для кристаллов, содержащих такую связь, в области этих температур происходит спад $\epsilon(T)$ и $\sigma(T)$ [1] (колеманит, диглициннитрат, триглицинтеллурат и т. п.), а в нашем случае аномалию проявляют $M''(\omega)$ при нагревании после резкого охлаждения.

Аномальное поведение $\epsilon'(T)$ проявляют также кристаллы сегнетоэлектрики группы KDP — дигидрофосфата калия, содержащие сильную Н-связь $OH \cdots O$ [14, 15]. В этом кристалле единственная Н-связь длиной 0.249 нм, имеется фазовый переход пара — сегнетофаза при $T_C = -150^\circ C$. Обычно исследования фазового перехода проводят после резкого охлаждения ниже T_C , и при нагреве высокое значение ϵ' (плато) сохраняется на частоте 1 кГц от $\approx -170^\circ C$ до точки Кюри. Аналогичное поведение проявляют изомеры KDP: дигидрофосфаты рубидия и цезия $T_C = -126^\circ C$ и $T_C = -114^\circ C$, а также гидроарсенаты рубидия $T_C = -163^\circ C$ и цезия $T_C = -130^\circ C$. Сетка водородных связей во всех изоформах устроена одинаково: направление линий $OH \cdots O$ связей перпендикулярна полярной оси, а по вертикали — атомы кислорода, ближние к ОН и далекие от О, находятся строго друг под другом и имеют разные зарядовые состояния $\approx 0.2e$ и $\approx 0.8e$. Точки Кюри и длина Н-связей в этих

кристаллах коррелированы линейно [16]. Возможно, при резком охлаждении от комнатной до минимальной температуры двухминимумный потенциал в KDP деформируется и возникает туннелирование протонов. Гигантское увеличение ϵ' ниже T_C , кроме вклада за счет осцилляции доменных границ [15], следует также рассмотреть вклад в ϵ' протонной проводимости. На частотах 1 кГц и ниже присутствует ионный транспорт по цепочке $OH \cdots O$, двухминимумный потенциал которой деформирован в поле термоупругих напряжений, в результате резкого охлаждения. Возможно, также, что сегнетоэлектрический переход в парафазу будет связан с переходом в одноямный потенциальный рельеф (рис. 9, уровень E_3).

Заключение

Диэлектрические свойства кристаллогидратов форматов эрбия в диапазоне частот $0.07 \div 10^6$ Гц, приведенные в статье, показали ряд общих особенностей (линейная дисперсия, протонная проводимость) для форматов эрбия, иттрия и гольмия. Полученные экспериментальные данные проанализированы в рамках формализмов комплексной проводимости и комплексного диэлектрического модуля. Обнаружено влияние термоупругих напряжений как результат резкого охлаждения на изменение температурного поведения линейной дисперсии в диапазоне низких и инфранизких частот.

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., Антоненко А.А. // Неорганические материалы. 2006. 42. № 7. С. 858.
3. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Медведев И.Н. // Неорганические материалы. 1993. 29. № 3. С. 403.
4. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Давыдова А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 1. С. 87.
5. Красильников П.М., Мамонов П.А., Нокс А.Б. и др. // Биофизика. 2008. 53, № 3. С. 434.
6. Krasilnikov P.M., Mamonov P.A., Knox P.P. // Biochim. Biophys. Acta. 2007. 1767. P. 541.
7. Фурманова Н.Г., Соболева Л.Б., Белова Н.В. и др. // Кристаллография. 1981. 26, № 6. С. 1315.
8. Загоруйко М.Б., Резников Б.А., Тяпунина Н.А. и др. // ФТТ. 1966. 8. № 1. С. 166.
9. Гаврилова Н.Д., Малышкина И.А., Махаева Е.Е. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 1. С. 44.
10. Jianjun Liu, Chun-Gang Duan, Wei-Guo Yin, Mei W.N. // J. Chem. Phys. 2003. 119, N 5. P. 2812.
11. Karlsson C., Manolancic A., Matic A. // J. Non-Crystalline Solids. 2002. 307. P. 1012.
12. Kremer F., Schenhs A. // Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer, Berlin. 2003.
13. Mauritz R.A. // Macromolecules. 1989. 22. P. 4483.
14. Быстров Д.С., Попова Е.А. // ФТТ. 1981. 23. С. 1461.
15. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983.
16. Ichicawa K., Motida N., Yamada S. // Phys. Rev. B. 1987. 35. P. 874.

Conductivity, dielectric permittivity and the electric module erbium formate crystallohydrate at frequencies of 0.07 Hz — 1 MHz**N. D. Gavrilova^a, A. A. Davydova***Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^anovikmp@orc.ru.*

Influence on the low-frequency dielectric response erbium formate crystallohydrate heatings after sharp cooling to -60°C was investigated. Earlier such research was spent for objects of the various chemical nature and the structural organization (in colemanite, diglycinenitrate, triglycinetellurate crystals and of some polymers with water). In these substances there is one structural fragment — weak hydrogen bond $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ about $0.26\div 0.29$ nm. A common feature of these measurements was sharp increase of dielectric permittivity on usages on frequencies $0.1\div 4$ Hz near to 0°C , at heating after sharp cooling, and recession from 40°C upwards. For an explanation of the similar phenomena the deformation model double minima potential in the field of thermoelastic pressure and other molecular fields can be involved.

Keywords: dielectric dispersion, permittivity, erbium formate crystallohydrate.

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

Received 24 October 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2013).

Сведения об авторах

1. Гаврилова Надежда Дмитриевна — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: novikmp@orc.ru.
2. Давыдова Анастасия Алексеевна - студентка.