

диэлектрики этого класса, а также диэлектрики-полупроводники с гетерогенной структурой, обладающие еще более высокой диэлектрической проницаемостью того типа, на которую обратил внимание Ксендзов при исследовании химически чистой двуокиси титана. Одновременно было уделено внимание изучению диэлектрических свойств дипольных органических кристаллов диэлектрических свойств твердых диэлектриков при сверхвысоких частотах и начато исследование релаксационных диэлектрических потерь в щелочно-галогидных монокристаллах, обнаруженных Брекенриджем, с целью проверки его результатов, оспариваемых некоторыми авторами, и проработки вопроса о диэлектрических потерях в простейших твердых диэлектриках в целом. К этому же циклу исследований по существу примыкает и предпринятое в последнее время изучение электретного состояния вещества.

В настоящем докладе я позволю себе изложить некоторые результаты указанного цикла исследований лаборатории, которые отвечают названию доклада.

Действующее (локальное) поле при релаксационной поляризации

Одним из наиболее важных вопросов теории поляризации и потерь твердых диэлектриков является вопрос о времени установления поляризации в условиях, когда локальное (действующее) поле отличается от среднего и не равно полю Лорентца, ибо эти условия реализуются в любом твердом диэлектрике, за исключением случая грубо приближенного рассмотрения двухатомных кубических кристаллов.

В предыдущих работах мы ограничивались определением времени установления релаксационной поляризации в том приближении, что действующее поле равно Лорентцову или среднему. Основная трудность на пути решения указанной задачи состоит в том, что без знания структуры кристалла (и тем более стекла) нельзя вычислить структурные коэффициенты внутреннего поля по методу, предложенному нами ранее, и, следовательно, нельзя оценить величину внутреннего поля. Между тем во многих интересных и важных случаях мы не знаем структуры диэлектрика достаточно детально. Поэтому мы подошли к решению поставленной задачи с другого конца. При наличии релаксационной поляризации, незавуалированной другими процессами, простые измерения температурных и частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' (ϵ^* и $\operatorname{tg} \delta$) дают в руки экспериментатора богатый материал для определения важных молекулярных констант диэлектрика. Поэтому естественно было предположить, что общее рассмотрение вопроса о релаксационной поляризации при введении неизвестных коэффициентов внутреннего поля даст возможность найти метод определения этих коэффициентов из экспериментальных данных о диэлектрической проницаемости и угле потерь.

Как показала наша работа, проведенная совместно с А. Н. Губкиным [1] и Е. Н. Матвеевой, такая возможность действительно имеется. Если ввести обобщенные коэффициенты внутреннего поля следующим естественным образом:

$$E = E_{\text{ср.}} + \beta_1 I_{\text{рел.}} + \beta_2 I_0, \quad (1)$$

где E —действующее поле, $E_{\text{ср.}}$ —среднее поле, $I_{\text{рел.}}$ и I_0 —электрические моменты единицы объема диэлектрика, обусловленные соответственно релаксационной и упругой поляризацией, β_1 и β_2 —обобщенные коэффициенты внутреннего поля. Дифференциальное уравнение, характеризующее про-

цесс установления релаксационной поляризации, можно записать в следующем простом виде

$$\tau \frac{dI_{\text{рел.}}}{dt} = -I_{\text{рел.}} + BE_{\text{ср.}} + \beta_1 BI_{\text{рел.}} + \beta_2 BI_0. \quad (2)$$

При этом $B = \frac{n'q^2x^2}{12kT}$ для тепловой ионной поляризации и $B = N_0 \frac{(\overline{mm^*})}{3kT}$

для дипольной поляризации (n' — число слабо связанных в 1 см^3 ионов, x — расстояние между соседними локальными минимумами потенциальной энергии иона, q — заряд иона, kT — энергия теплового движения, N_0 — число единичных кристаллических ячеек в 1 см^3 , $\overline{mm^*}$ — среднее значение произведения дипольного момента единичной ячейки, обусловленного релаксационной поляризацией m , на дипольный момент шара m^* , окружающего данную ячейку при фиксированном дипольном моменте ячейки m);

$A = \frac{\beta_2 n_3 \alpha_3}{1 - \beta_2 n_3 \alpha_3}$; ($n_3 \alpha_3$ — произведение эквивалентного числа упруго поляризующихся частиц в 1 см^3 на эффективную упругую поляризуемость каждой частицы); $\tau = \frac{e^{U/kT}}{2\nu}$ (U — локальный потенциальный барьер, ν — частота упругих колебаний частиц, участвующих в релаксационной поляризации).

В случае синусоидального переменного напряжения уравнение (2) сразу дает величину комплексного электрического момента единицы объема, обусловленного релаксационной поляризацией:

$$I_{\text{рел.}}^* = \frac{E_{\text{ср.}} B (1 + A) \gamma}{\gamma^2 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{E_{\text{ср.}} \omega \tau B (1 + A)}{\gamma^2 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

где $\gamma = 1 - \beta_1 B (1 + A)$, ω — круговая частота поля.

Из (3) легко получить значения вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости в форме Дебая

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \Theta^2} \quad \text{и} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \Theta}{1 + \omega^2 \Theta^2}, \quad (4)$$

где постоянная времени установления релаксационной поляризации $\Theta = \tau/\gamma$, ϵ_0 и ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость, соответственно, при нулевой частоте и частоте, при которой релаксационная поляризация отсутствует. При этом

$$\epsilon_0 = 1 + \frac{4\pi A}{\beta_2} + \frac{4\pi B (1 + A) \left(1 + \frac{\beta_1}{\beta_2} A\right)}{\gamma}, \quad \epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi A}{\beta_2} \quad (4a)$$

Таким образом, общие формулы Дебая остаются справедливыми при любом внутреннем поле, но постоянная времени Θ зависит от вида внутреннего поля.

Если задать величины ϵ_0 и ϵ_∞ , которые могут быть найдены из опыта то легко связать коэффициенты внутреннего поля β_1 и β_2 , коэффициент γ и величину B друг с другом с помощью предыдущих формул.

$$\beta_1 = \frac{4\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{B(\epsilon_0 - 1)[4\pi + (\epsilon_\infty - 1)\beta_2]} - \frac{4\pi}{\epsilon_0 - 1}; \quad (5a)$$

$$\gamma = \frac{\beta_1(\epsilon_\infty - 1)}{\beta_2(\epsilon_0 - 1) + 4\pi}. \quad (5b)$$

Но величина β , как было указано, определяется через дипольные моменты и температуру и всегда должна быть связана с ϵ_0 и ϵ_∞ , например, с помощью уравнения Фрелиха для дипольных кристаллов. Поэтому и для любого диэлектрика с релаксационной поляризацией, найдя из опыта только две величины ϵ_0 и ϵ_∞ , можно определить с помощью уравнений (5) два из трех неизвестных коэффициентов β_1 , β_2 и γ . Если, кроме того, из прочих экспериментальных данных найти γ , то задача нахождения коэффициентов внутреннего поля из экспериментальных данных будет полностью решена.

Вычисления показывают, что если энергия активации (потенциальный барьер) U может быть найдена независимо от коэффициента γ , то этот последний определяется через величину U следующим простым образом:

$$\gamma = \frac{D^2 k T_1}{2U}, \quad (7)$$

где T_1 — температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости ϵ' при данной частоте ω , k — постоянная Больцмана и

$$D = \frac{\epsilon'_{\max} - \epsilon_\infty}{\epsilon_1''}, \quad \epsilon_1'' = \epsilon_1' \cdot \text{tg} \delta_1$$
 — фактор потерь (или мнимая часть диэлектрической проницаемости) при температуре T_1 и той же частоте ω , если $U \gg k T_1$, что обычно имеет место.

Энергию активации U находят обычно по сдвигу температурного максимума $\text{tg} \delta$ при заданном изменении частоты, или, наоборот, по сдвигу частотного максимума $\text{tg} \delta$ при заданном изменении температуры. Однако

при этом коэффициент γ принимается равным единице или $\frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_0 + 2}$, что

соответствует тому, что действующее поле равно среднему или полю Лорентца. В действительности же, не зная коэффициента γ , нельзя определить U указанным способом. Простое рассмотрение показывает, что существует и другой способ нахождения U , который не требует знания γ . Если из опыта известна температура максимума ϵ' T_1 и температура максимума $\text{tg} \delta$ T_2 , то энергия активации может быть вычислена. Если T_1 и T_2 близки (что обычно имеет место) и энергия активации меньше 10 эв, то

можно считать, что $1 - \frac{T_1}{T_2} \ll \frac{k D^2}{2U} \frac{T_1^2}{T_2}$, и для вычисления может

быть использована формула:

$$U = \frac{k \ln(D \sqrt{\epsilon_{02} / \epsilon_\infty})}{1(T_2 - 1)T_1}, \quad (8)$$

где ϵ_{02} — диэлектрическая проницаемость при нулевой частоте и при температуре максимума $\text{tg} \delta$ для той частоты, для которой вычислен коэффициент D . Расчет может быть произведен и без указанных вполне разумных допущений с помощью графического решения уравнений. Следует указать, что энергия активации может быть определена независимо от коэффициента γ и некоторыми другими способами.

Таким образом, существенно важная, с нашей точки зрения, задача нахождения коэффициентов внутреннего поля может быть полностью решена для твердого диэлектрика любой неизвестной структуры при условии, что он обладает релаксационной поляризацией и потерями, не завалированными другими процессами. Кроме того, определение энергии

активации релаксирующих в электрическом поле частиц дает возможность найти собственную частоту их упругих колебаний ν , исходя из простых соотношений, например, из условия температурно-частотного максимума $\text{tg } \delta$

$$\nu = \frac{\omega e^{U/kT}}{\gamma} \sqrt{\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}}. \quad (9)$$

Частота упругих колебаний релаксирующих частиц представляет особый интерес, если релаксируют основные частицы твердого диэлектрика.

Поскольку внутреннее поле тесно связано с основной структурой вещества, энергия активации — с дефектами структуры, а частота упругих колебаний является важнейшей характеристикой основной структуры, либо частиц в дефектах структуры, либо, наконец, примесных частиц (это необходимо анализировать в каждом конкретном случае), мне представляется, что здесь в принципе открывается новый путь „диэлектрических“ исследований структуры твердого тела и ее особенностей.

Действительно, во многих диэлектриках, не обладающих релаксационной поляризацией, она может быть создана небольшими полярными добавками. При этом найденные из диэлектрических измерений энергия активации и коэффициент внутреннего поля β_1 будут зависеть и от природы добавок, а коэффициент внутреннего поля β_2 будет связан практически лишь с структурой основного вещества. Если же диэлектрик, как таковой, обладает релаксационной поляризацией и потерями, то указанный метод даст возможность исследовать некоторые особенности его структуры, не внося в нее никаких изменений. Следует отметить, что задача определения структуры тела по коэффициентам внутреннего поля вряд ли разрешима и представляет, по всей вероятности, еще большие трудности, чем обратная задача, однако в совокупности с другими методами указанный „диэлектрический“ метод исследования особенностей структуры может быть в достаточной мере плодотворным.

До сих пор я еще не касался существенного вопроса о том, что в любом реальном диэлектрике с релаксационной поляризацией имеется всегда более или менее широкий набор времен релаксации или энергий активации. Согласно известному методу Коля можно найти распределение времен релаксации вокруг наиболее вероятного и величину наиболее вероятного времени релаксации из тех же диэлектрических измерений.

Достижение успеха на пути указанных возможных исследований зависит, в первую очередь от того, насколько широк интервал частот и температур, в которых могут быть измерены ϵ и $\text{tg } \delta$ данного конкретного диэлектрика. Предпочтение здесь надо отдать неорганическим диэлектрикам с малой проводимостью, в которых имеют место релаксационные процессы. Большая группа таких диэлектриков синтезирована в нашей лаборатории.

Органические диэлектрики с малой проводимостью и релаксационной поляризацией получить легче (дипольные органические кристаллы, полярные полимеры), но, к сожалению, невысокая их теплостойкость ограничивает интервал температур сверху. Это особенно относится к органическим кристаллам. Однако имеются такие органические кристаллы, в которых релаксационная поляризация проявляется особенно ярко в виде простых, я бы сказал, классических закономерностей. Это побудило нас исследовать олеомаксы — гидрогенизированные касторовые масла, в которых релаксационная поляризация впервые наблюдалась Вальтером, Инге и Трамбицкой [2]. В их работе не проводилось, однако, измерение частотного хода ϵ и $\text{tg } \delta$ в широком интервале частот, температурные же зависимости диэлектрических свойств олеомаксов не могут быть определены для широкого интервала температур по причине их низкой температуры плавления

и недостаточной морозостойкости. В нашей работе совместно с Губкиным [3] поэтому были проведены измерения частотной зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ в широком интервале частот и при двух температурах для олеоаксов разной степени гидрогенизации, имеющих различное содержание кристаллической фазы. Результаты этих измерений для одного из олеоаксов представлены на рис. 1. Видны очень отчетливые частотные максимумы $\operatorname{tg} \delta$, характерное падение ϵ с частотой и температурные сдвиги. Только четырех кривых, приведенных на рис. 1, оказалось достаточно для того, чтобы найти энергию активации дипольных групп, частоту упругих колебаний релаксирующих диполей, наивероятнейшее время релаксации, распределение времен релаксации, коэффициенты внутреннего поля и действующее поле, отличающееся от поля Лорентца, изменение энтропии при активации (с помощью применения теории абсолютных скоростей реакций и при известном числе единичных кристаллических ячеек в 1 см^3) и эффективный дипольный момент.

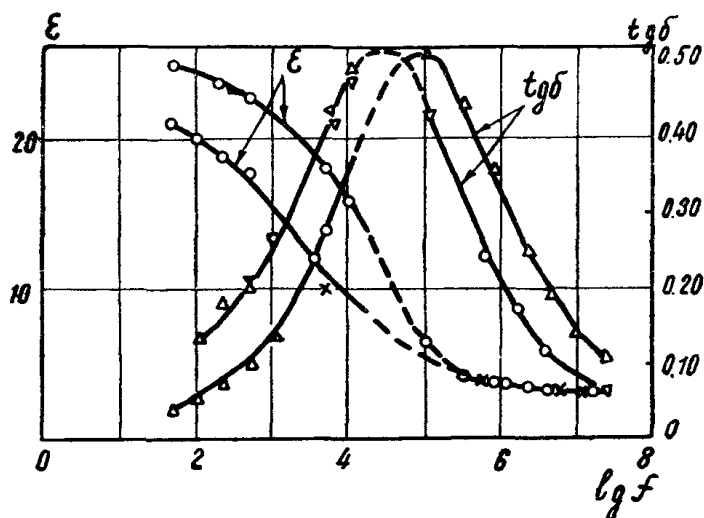


Рис. 1.

Те же немногочисленные экспериментальные данные для олеоаксов с разной степенью гидрогенизации позволили проследить изменение перечисленных параметров с изменением содержания кристаллической фазы и сделать соответствующие выводы. Я не буду останавливаться на подробностях, так как сравнительно недавно опубликованы статьи, в которых они содержатся. Отмечу только, что для тех диэлектриков, в которых отсутствует ионная упругая поляризация и квадрат показателя преломления невелик, нахождение коэффициентов внутреннего поля в первом приближении упрощается. Именно поэтому для олеоаксов удалось найти эти коэффициенты без измерения температурных зависимостей ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ и, в частности, без наблюдения температурного максимума ϵ . Действительно, если электронная поляризация невелика, то для ϵ_∞ применимо в первом приближении уравнение Клаузиуса-Мосотти, и поэтому коэффициент внутреннего поля, создающегося упругой поляризацией β_2 , можно положить равным $4\pi/3$. Тогда другой коэффициент внутреннего поля β_1 находится из уравнения 5а, а γ — из уравнения 5б. Величину B , входящую в 5а, для дипольных кристаллов можно определить через ϵ_0 и ϵ_∞ при помощи уравнения Фрелиха:

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{9\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{\overline{mm^*}}{3kT} = 4\pi B. \quad (10)$$

Значения вычисленного из (5а) коэффициента внутреннего поля, созданного релаксационной поляризацией β_1 , получились малыми и отрицательными, что должно быть при большем $\beta_2 = \frac{4\pi}{3}$, иначе имела бы место

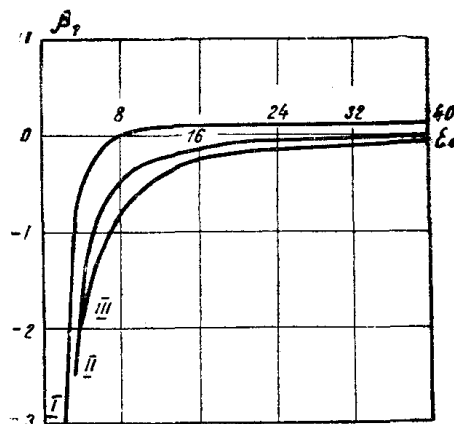


Рис. 2.

пресловутая 4π -катастрофа. Значения коэффициента γ , наоборот, заметно превышают дебаевские $\left(\gamma = \frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_0 + 2}\right)$. На рис. 2 приведен график значений β_1 , в зависимости от ϵ_0 при $\beta_2 = \frac{4\pi}{3}$ при данном значении ϵ_∞ .

Несегнетоэлектрические диэлектрики с весьма высокой диэлектрической проницаемостью

При изыскании путей синтеза несегнетоэлектрических диэлектриков с весьма высокой диэлектрической проницаемостью, как было уже указано, мы руководствовались идеей сочетания релаксационной поляризации с благоприятствующим поляризации внутренним полем. Последнее, как следует из наших предыдущих работ, обусловлено спецификой структуры кристаллов и присуще кристаллическим решеткам типа рутила и перовскита. Таким образом, необходимо было решить задачу о создании релаксационной (тепловой ионной) поляризации в диэлектриках с указанными структурами. Первый результат в этом направлении был получен в нашей работе, проведенной с участием А. И. Демешиной [4]. В этой работе была обнаружена релаксационная поляризация и высокая диэлектрическая проницаемость в рутиле с малыми добавками окислов щелочно-земельных металлов. Однако оказалось, что релаксационная поляризация таких материалов обладает сравнительно большим временем релаксации; ожидаемые высокие значения диэлектрической проницаемости имели место лишь при низких и звуковых частотах, и поэтому закономерности релаксационной поляризации и потерь были затушены проводимостью, которая, кстати, имела не очень малое значение. Можно думать, что в поликристаллах типа рутила с малыми добавками релаксационная поляризация обусловлена образованием дефектов структуры (и слабо связанных ионов) в виде инородных структурных образований титанатов щелочно-земельных металлов, рассеянных в поликристалле и обуславливающих, повидимому, большое число мелких локальных электронных уровней, а следовательно, и повышенную электронную проводимость, которая исследовалась в нашей новой

работе, проведенной совместно с А. Г. Чрелашвили и А. И. Демешинной [5]. Указанные дефекты структуры вместе с тем создают сравнительно большие локальные потенциальные барьеры для ионов, и релаксационная поляризация характеризуется большим временем релаксации. В связи с этим мы обратились к структуре типа перовскит, при которой кристаллы содержат не один, а два сорта катионов и в которой сравнительно легко образуются твердые растворы. Мы ожидали, что получение твердых растворов структуры перовскит типа вычитания, в которых может иметь место замещение значительной части двухвалентных катионов трехвалентными катионами с образованием пустых катионных узлов, должно дать благоприятный результат.

Действительно, сравнительно большое число пустых катионных узлов должно создать значительное количество „дефектов“, которые не должны изменить в целом необходимую перовскитовую структуру, но должны дать возможность катионам релаксировать, имея небольшое время релаксации.

Отсюда вытекала бы возможность получения сравнительно быстро устанавливающейся релаксации ионной поляризации и, следовательно, весьма высокую диэлектрическую проницаемость не только при низких, но и при высоких частотах.

Кроме того, сохранение в целом однородной кристаллической структуры, быть может, должно приводить лишь к малому количеству мелких локальных уровней для электронов и, следовательно, обеспечивать малую электронную проводимость.

Указанные общие соображения полностью подтвердились экспериментально. В нашей работе, проведенной совместно с Е. Н. Матвеевой, были синтезированы новые поликристаллические диэлектрики структуры перовскит на основе титаната стронция и полититанатов висмута (стронций—висмут—титанаты—СВТ), которые обладают весьма высокой ϵ (до 1000) не только при низких, но и при высоких частотах и очень малой проводимостью (около $10^{-15} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и не обнаруживают сегнетоэлектрических свойств. При этом их поляризация и потери имеют ярко выраженный релаксационный характер.

На рис. 3 даны кривые зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры при разных частотах для одного из стронций—висмут—титанатов. Обработка этих экспериментальных данных с помощью методов, описанных выше, дала возможность найти ряд физических параметров, характеризующих процесс релаксационной поляризации (наивероятнейшее время релаксации, распределение времен релаксации, энергию активации слабо связанных ионов, частоту их собственных упругих колебаний, изменение энтропии при активации и пр.), так как значения ϵ_0 и ϵ_∞ могут быть достаточно точно оценены с помощью экспериментальных данных.

Рентгеновский анализ, проведенный Н. А. Порай-Кошиц, показал, что в широком интервале концентраций стронций—висмут—титанаты обладают, как мы и ожидали, структурой перовскита с практически неизменной постоянной решетки, равной $3,89 \text{ \AA}$. Постоянная решетки остается неизменной в довольно широком диапазоне концентраций. Это легко объясняется, если считать, что ионы висмута, имеющие тот же радиус, что и ионы стронция ($1,2 \text{ \AA}$), располагаются в узлах стронция. При этом электронейтральность решетки сохраняется, если при частичном замещении двухвалентных ионов стронция на трехвалентные ионы висмута появляются и пустые узлы. Последующая работа, в которой принимала участие В. А. Тригубенко, была посвящена подробному исследованию диэлектрических свойств материалов системы $\text{SrTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ при изменяющемся соотношении компонент от 0 до 100%. На рис. 4 приведена концентра-

ционная кривая ϵ , $\text{tg} \delta$ и температуры спекания. Полититанаты висмута имеют ϵ около 100, растущую с температурой, которая, повидимому, обусловлена, в отличие от других титанатов, значительной ионной поляризацией. Все материалы системы на основании результатов рентгеновского анализа можно разбить на следующие группы.

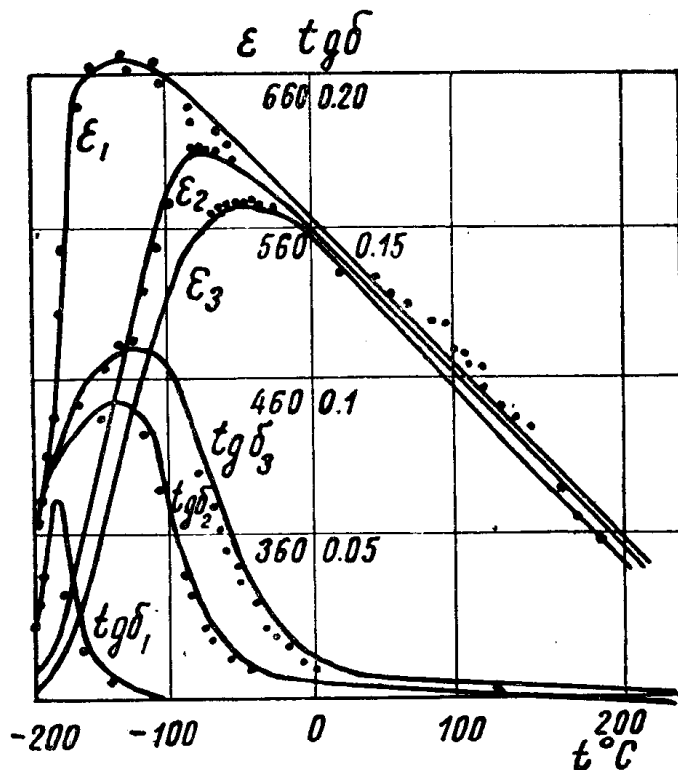


Рис. 3. Зависимость ϵ и $\text{tg} \delta$ от температуры при разных частотах для одного из стронций-висмут-титанатов.

Первая группа: материалы, содержащие в шихте от 0 до 25% SrTiO_3 по весу; структура этих материалов является сложной и присущей, повидимому, в основном полититанатам висмута.

Вторая группа: материалы с содержанием в шихте SrTiO_3 от 25 до 65% по весу, являющиеся смесью полититанатов висмута и титаната стронция (дебаграммы являются результатом наложения дебаграмм компонент).

Третья группа: материалы, содержащие в шихте 65—100% SrTiO_3 , структура перовскита с постоянной решетки 3,89 А.

Диэлектрические свойства материалов первой группы не очень далеки от свойств полититанатов висмута.

Диэлектрические свойства материалов второй группы являются результатом приблизительно аддитивного наложения свойств компонент, отвечающим логарифмической формуле. Третья группа материалов по диэлектрическим свойствам делится на две подгруппы: а) концентрация в шихте SrTiO_3 65—76% и б) концентрация в шихте SrTiO_3 76%—100%. Для группы 3-а характерны: релаксационная поляризация, обусловленная слабо связанными ионами, $\epsilon \sim 800-1000$, малая проводимость, очень малые потери при звуковых частотах и несколько повышенные потери при высоких частотах (~ 2 мгц). Все материалы этой подгруппы обладают искомой релаксационной поляризацией, и свойства их близки к уже опи-

санным свойствам впервые синтезированных нами стронций—висмут—титанатов.

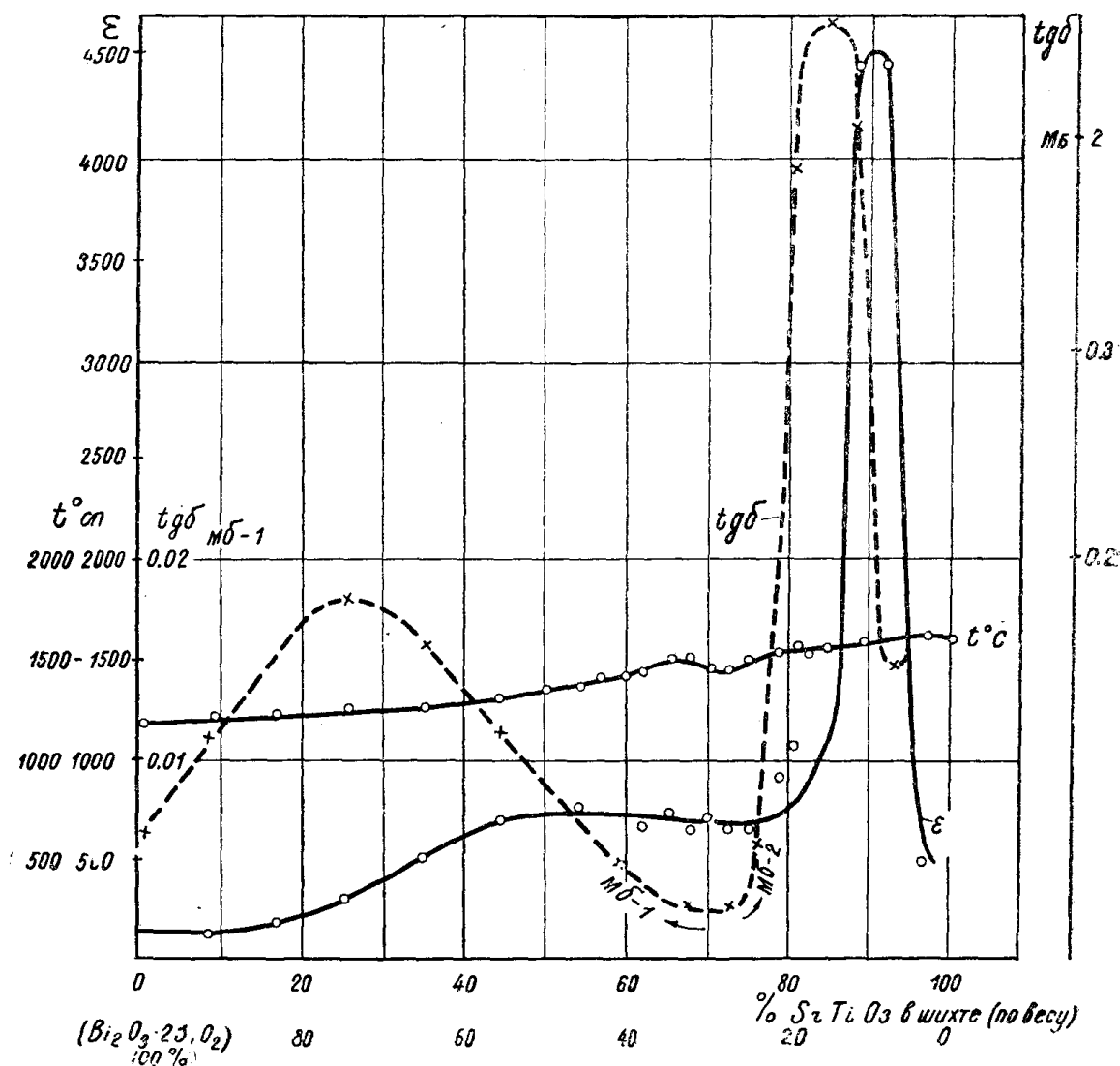


Рис. 4.

У материалов группы 3-б была обнаружена небезинтересная совокупность электрических свойств, резко отличающая их от остальных материалов системы. Диэлектрическая проницаемость этих материалов достигает 5000—6000, угол потерь велик; проводимость имеет также повышенное значение и резко увеличивается с ростом напряжения (рис. 5). Исследование показало, что эти аномальные свойства обусловлены гетерогенностью структуры. В материалах рассматриваемой группы при обжиге, требующем, кстати, очень высокой температуры (до 1600°C), происходит довольно интенсивное частичное восстановление окислов (повидимому, двуокиси титана), входящих в шихту. При этом спекшиеся материалы имеют характерную „стальную“ окраску. Наличие полупроводниковой фазы в материалах этой группы приводит к релаксации максвелловского типа. Интересно однако, что время релаксации поляризации рассматриваемых материалов сравнительно мало, и поэтому в отличие от материалов, исследованных Ксендзовым, сверхвысокая диэлектрическая проницаемость их имеет место и при высоких частотах. Однако уже в области нескольких

мегагерц начинается резкое падение ϵ и возрастание $\text{tg } \delta$ с частотой, какое не наблюдалось ранее ни для одного из известных диэлектриков. На

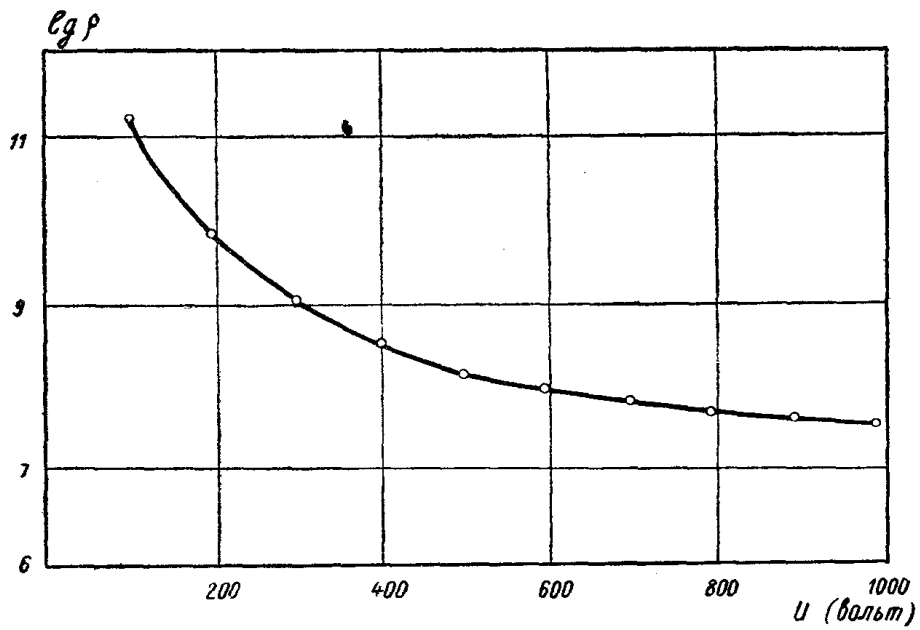


Рис. 5. Материал состава (по шихте): SrTiO_3 —93%,
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{TiO}_2$ —7%, толщина образца ~ 2 мм.

рис. 6 и 7 даны графики температурной и частотной зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ некоторых из исследованных диэлектриков, иллюстрирующие сказанное.

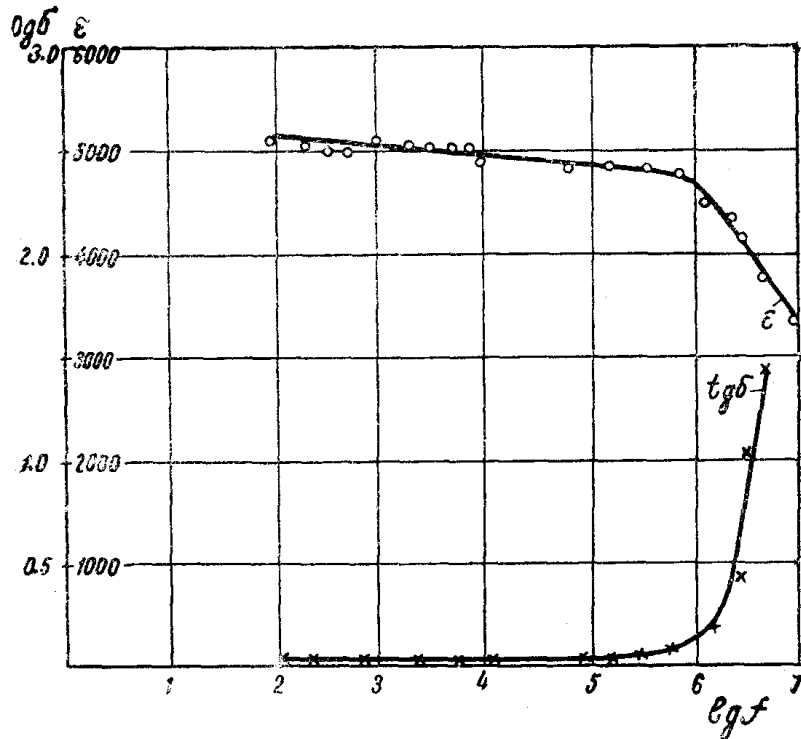


Рис. 6. Материал состава (по шихте)
 SrTiO_3 —93%, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{TiO}_2$ —7%.

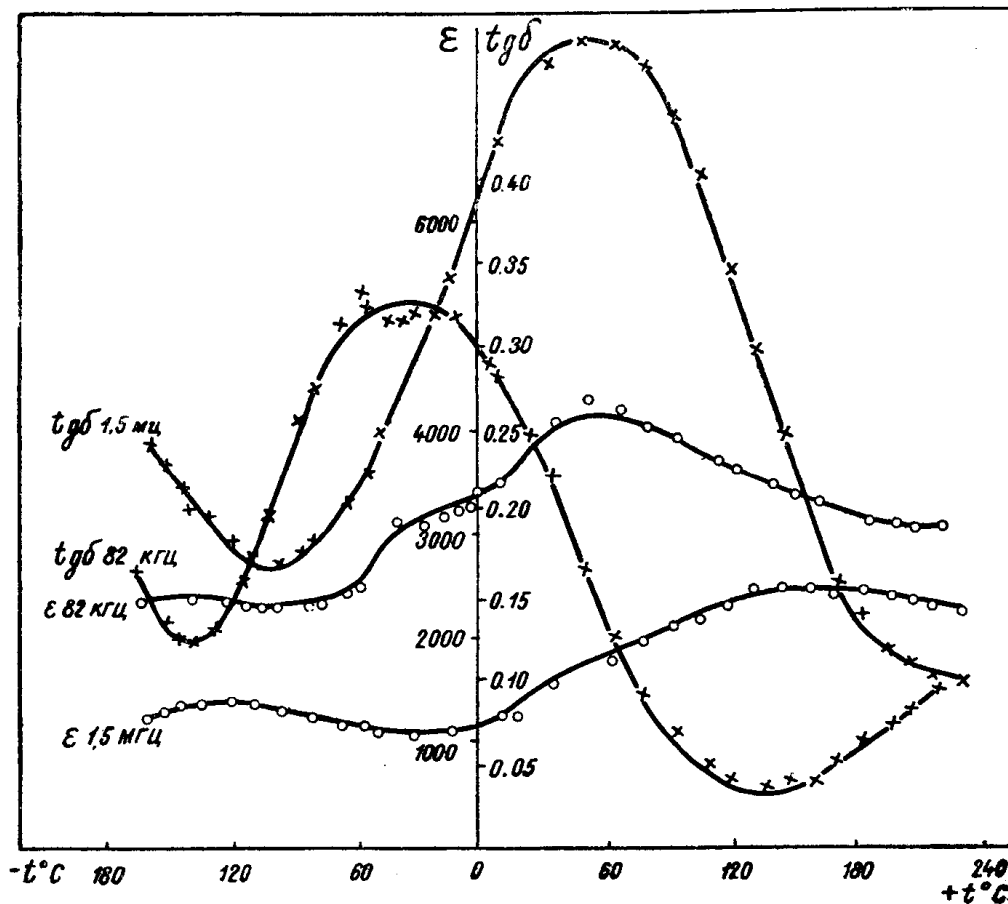


Рис. 7. Материал состава (по шихте): $\text{Sr Ti O}_3 - 85\%$,
 $\text{Bi}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{Ti O}_2 - 15\%$.

Диэлектрическая проницаемость и угол потерь поликристаллических диэлектриков при сверхвысоких частотах

Исследование релаксационной поляризации разных видов делает особенно актуальной в настоящее время работу с диэлектриками в области сверхвысоких частот, ибо максимально возможное расширение частотного диапазона, как уже указывалось, дает в руки исследователя большое количество дополнительных экспериментальных данных. Кроме того, физика вообще не может не интересоваться этой областью, являющаяся промежуточной между радиочастотным и инфракрасным диапазонами спектра электромагнитных волн. В связи с этим в нашей лаборатории начаты систематические исследования твердых диэлектриков в области сверхвысоких частот при разных температурах. Здесь имеется в настоящее время много чисто методических трудностей, на которых я не буду останавливаться. Часть из этих трудностей нам удалось преодолеть (в работе принимал участие Г. В. Захваткин и участвуют Г. Е. Архангельский, Г. А. Липаева, Л. К. Водопьянов, А. Д. Жлудько и др.) и получить к настоящему времени некоторые надежные результаты. Часть из этих результатов, полученная Г. А. Липаевой, представлена на рис. 8, 9, 10 и 11, на которых изображены кривые зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры при разных частотах (10^{10} , 10^6 и 10^3 гц) и от частоты вплоть до 10^{10} гц при комнатной температуре, для

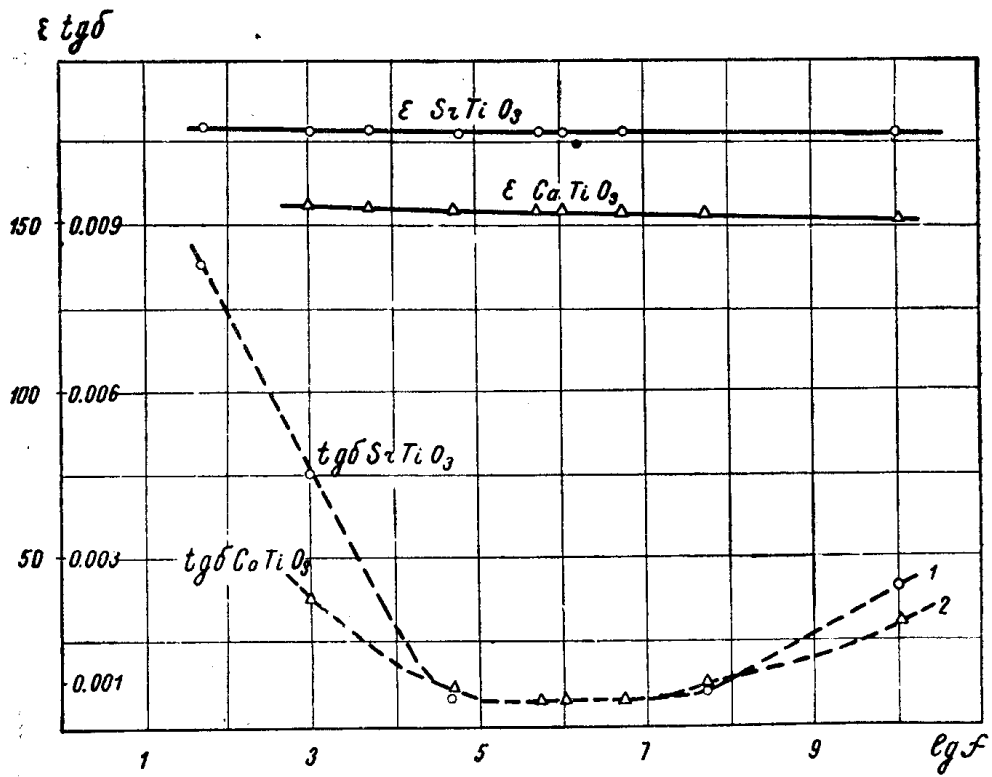


Рис. 8. Частотная зависимость ϵ (—) и $\text{tg } \delta$ (---) титаната стронция (O) и титаната кальция (Δ).

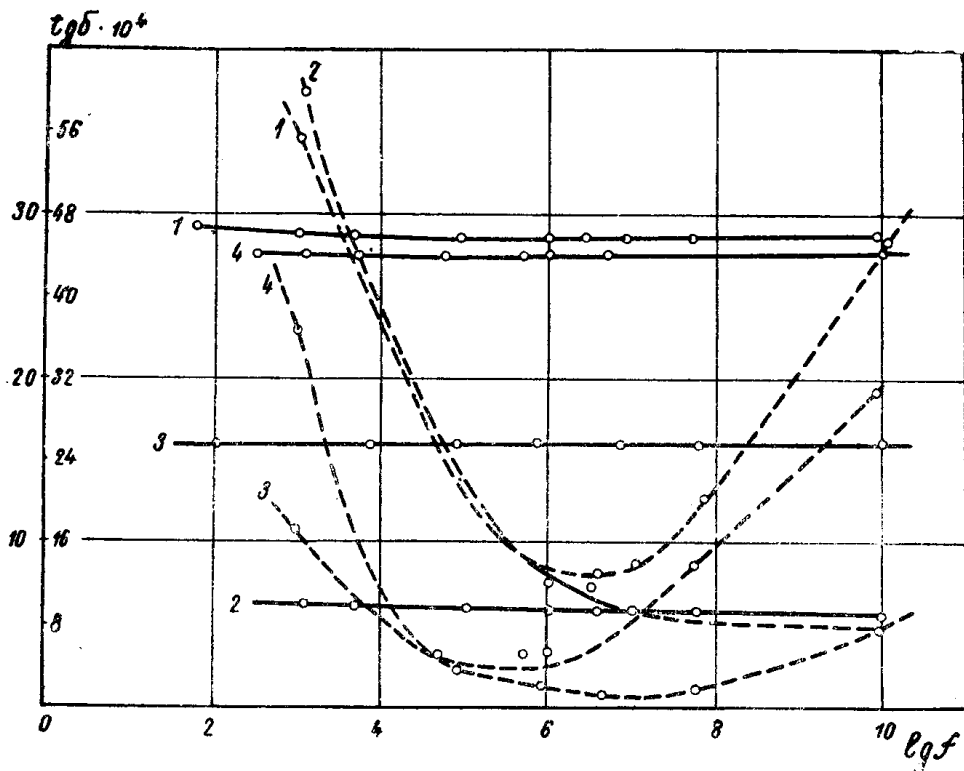


Рис. 9. $\text{tg } \delta$ (---), ϵ (—);
 1 — Zn Ti O_3 (---), 1 — Zn Ti O_3 (—),
 2 — стеатит (---), 2 — стеатит (—),
 3 — Mg Ti O_3 (---), 3 — Mg Ti O_3 (---),
 4 — $\text{Ba O} \cdot 4 \text{ Ti O}_3$ (---), 4 — $\text{Ba O} \cdot 4 \text{ Ti O}_3$ (—).

твердых диэлектриков с диэлектрической проницаемостью от 6 до 170. Видно, что в области сверхвысоких частот угол потерь начинает увеличиваться с частотой в то время, как диэлектрическая проницаемость остается почти неизменной. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ при сверхвысоких частотах мало отличается от таковой при более низких частотах. Следует подчеркнуть, что здесь речь идет о таких диэлектриках, кото-

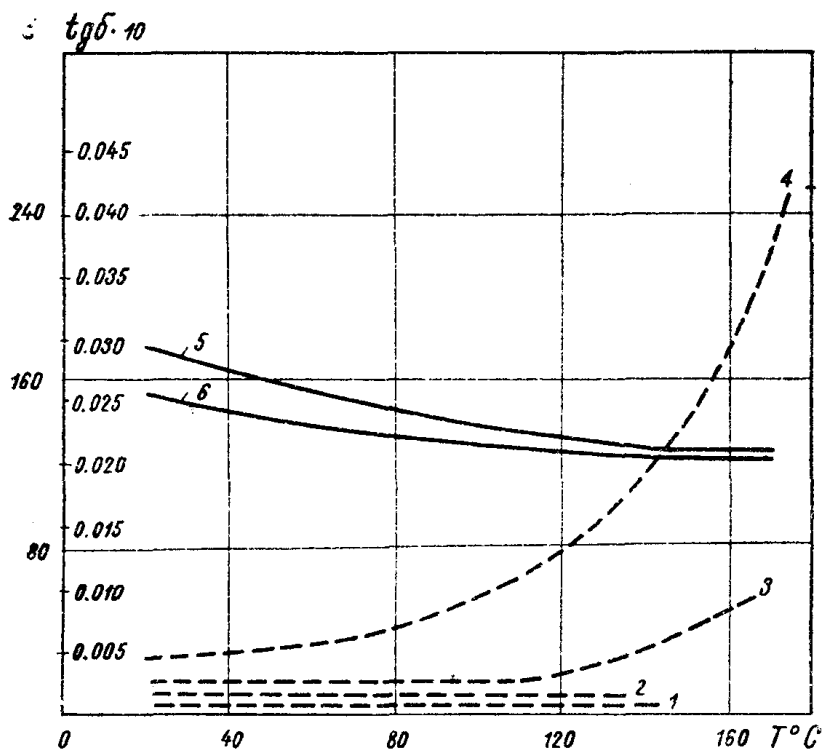


Рис. 10. $\text{tg } \delta$ (---), ϵ (—),

- 1 — Ca Ti O_3 ($f = 10^6$) (---), 2 — Sr Ti O_3 — ($f \rightarrow = 10^{10}$),
 3 — Ca Ti O_3 ($f = 10^3$), 4 — Sr Ti O_3 — ($f = 10^3$),
 5 — Sr Ti O_3 ($f = 10^3, 10^6, 10^{10}$), 6 — Ca Ti O_3 ($f = 10^3, 10^6, 10^{10}$).

рые обладают преимущественно упругой поляризацией. Увеличение диэлектрических потерь в них при сверхвысоких частотах говорит о возможном наличии очень быстрых релаксационных процессов, которые должны проявиться при еще более высоких частотах или, что менее вероятно, связано с резонансным поглощением инфракрасной области. К сожалению, мы еще не полностью преодолели методические трудности при измерениях весьма высоких диэлектрических проницаемостей ($\epsilon \geq 200$) и больших $\text{tg } \delta$ ($\text{tg } \delta \geq 0,05$) при сверхвысоких частотах (особенно при различных температурах) и поэтому не можем пока говорить о результатах исследования рассмотренных выше диэлектриков с релаксационной поляризацией, а также сегнетоэлектриков при сверхвысоких частотах. Интересно отметить, что весьма важные исследования твердых диэлектриков в длинноволновом инфракрасном диапазоне ($\lambda \sim 100\text{--}500 \mu$) начинают уже появляться в отдельных работах иностранных (немецких) авторов. Первые результаты этих работ, повидимому, подтверждают предположение о том, что в диэлектриках с повышенной диэлектрической проницаемостью в этой области спектра имеет место релаксация поляризации. Этот первый результат получен для материалов типа титаната бария и, что особенно интересно, для материалов, богатых рутилом и имеющих не очень большую ϵ .

С уменьшением длины волны ϵ во всех исследованных случаях уменьшается. Для рутиловых диэлектриков это обстоятельство, если оно будет установлено окончательно, должно привести к некоторому развитию, а может быть, и видоизменению нашей концепции о причинах повышенной ϵ . В нашей лаборатории начата подготовка к разработке, монтажу и налаживанию оптической аппаратуры для исследований подобного рода.

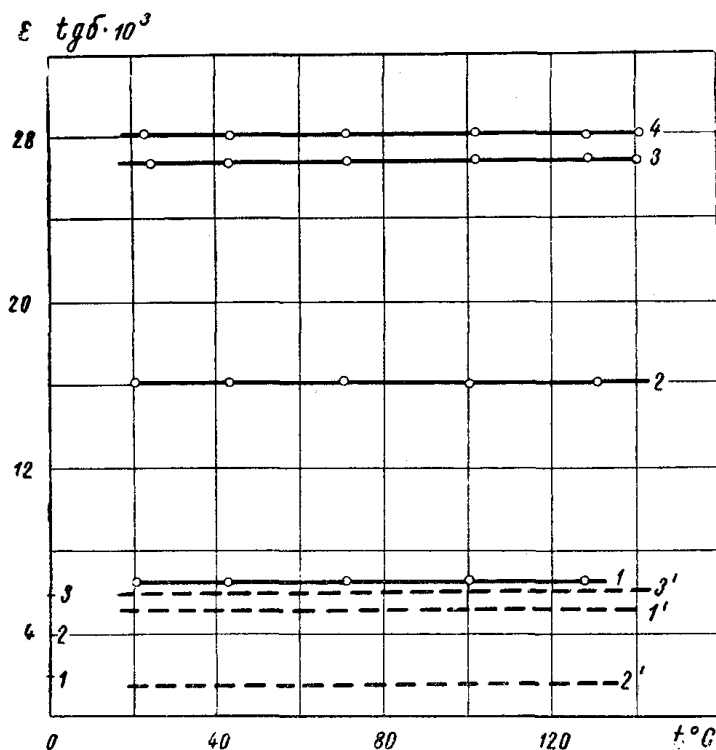


Рис. 11. $tg \delta$ (---), ϵ (—○—○—).

1 — стеатит, 2 — $Mg Ti O_3$, 3 — $BaO \cdot 4TiO_3$,
4 — $Zn Ti O_3$ при $f = 10^{10}$ гц.

Диэлектрическая релаксация в простых ионных кристаллах

До сих пор речь шла о релаксационных явлениях в поликристаллических диэлектриках более или менее сложной структуры. Очевидно, что принципиально важное значение имеет обнаружение и исследование этих явлений в простейших кристаллах. Как указывалось в работах Брекенриджа, были обнаружены слабо выраженные релаксационные максимумы $tg \delta$ в щелочно-галогидных кристаллах. В то же время в течение долгого времени после работы Н. П. Богородицкого и В. И. Малышева считалось, что в этих кристаллах диэлектрические потери обусловлены лишь проводимостью. В последнее время в нашей лаборатории проводится работа (Б. Н. Мацонашвили) по изучению природы диэлектрических потерь в „чистых“ щелочно-галогидных кристаллах без введенных при выращивании монокристаллов примесей и со специально введенными примесями. Эта работа встретила много методических трудностей в связи с необходимостью получения образцов монокристаллов достаточно большой площади и в связи с гигроскопичностью многих кристаллов, влиянием типа электродов на малые изменения диэлектрических потерь и, наконец, в связи с малой величиной $tg \delta$ при невысоких температурах. Значительная часть этих труд-

ностей была преодолена, и в настоящее время можно считать, повидимому, надежными полученные результаты для углов потерь, больших $3 \cdot 10^{-4}$. На рис. 12, 13 и 14 приведены соответствующие кривые. Кристаллы LiF и KCl, данные для которых приведены на рис. 12, 13 и 14, обладают сравнительно малой гигроскопичностью, поэтому результаты для этих кристаллов, полученные в атмосфере и вакууме, близки.

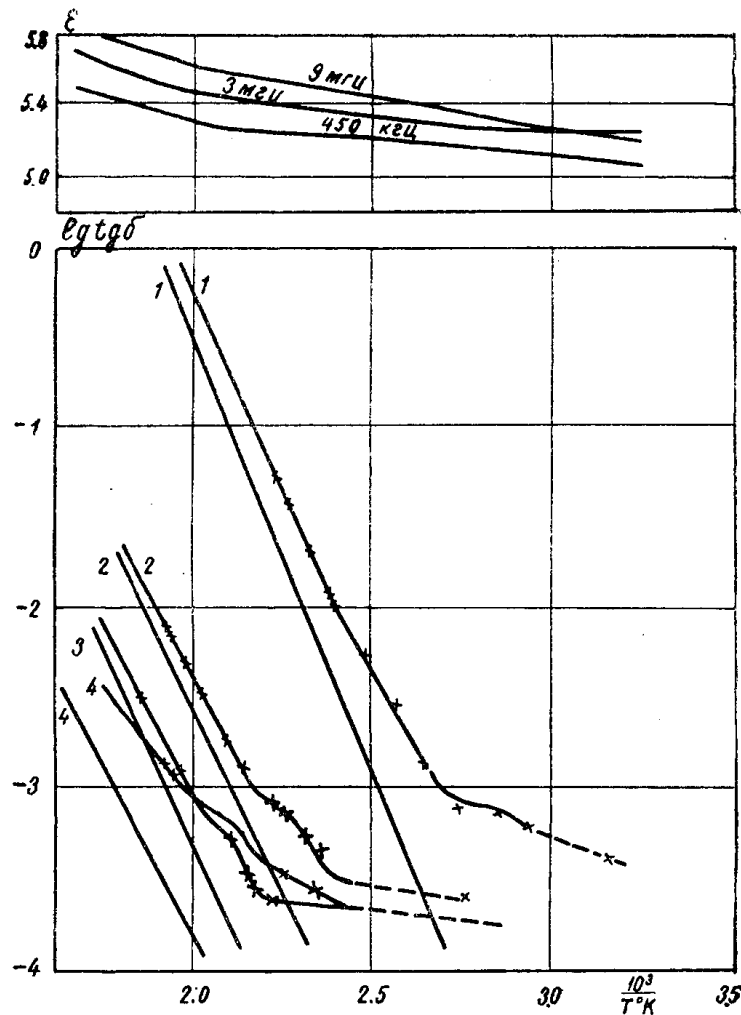


Рис. 12. KCl (в атмосфере)

1 — 1 кГц, 2 — 450 кГц, 3 — 3 мГц, 4 — 9 мГц.

1. Прямые дают зависимость $\lg \text{tg } \delta$ при данной f , вычисленного по проводимости, измеренной на постоянном напряжении.

2. Пунктиром показаны части кривых, соответствующие пределу чувствительности установки.

В связи с гигроскопичностью многих кристаллов измерения проводились большей частью в вакууме с электродами в виде дисков из химически чистого железа, имеющих оптический контакт с поверхностью монокристаллического образца. Выращивание монокристаллов производилось в фарфоровых глазированных, корундовых, шамотных и кварцевых тиглях. Количество примесей в монокристаллах определялось поляриграфическим и оптическим методами. Установлено, что во всех исследованных кристаллах имеются слабо выраженные релаксационные максимумы $\text{tg } \delta$,

и диэлектрические потери не полностью определяются проводимостью. При этом релаксационные максимумы $\text{tg } \delta$ в отличие от указаний Брекенриджа наиболее характерны для кристаллов, не подвергавшихся каким-либо воздействиям после их выращивания. Существенно, что в беспримесных

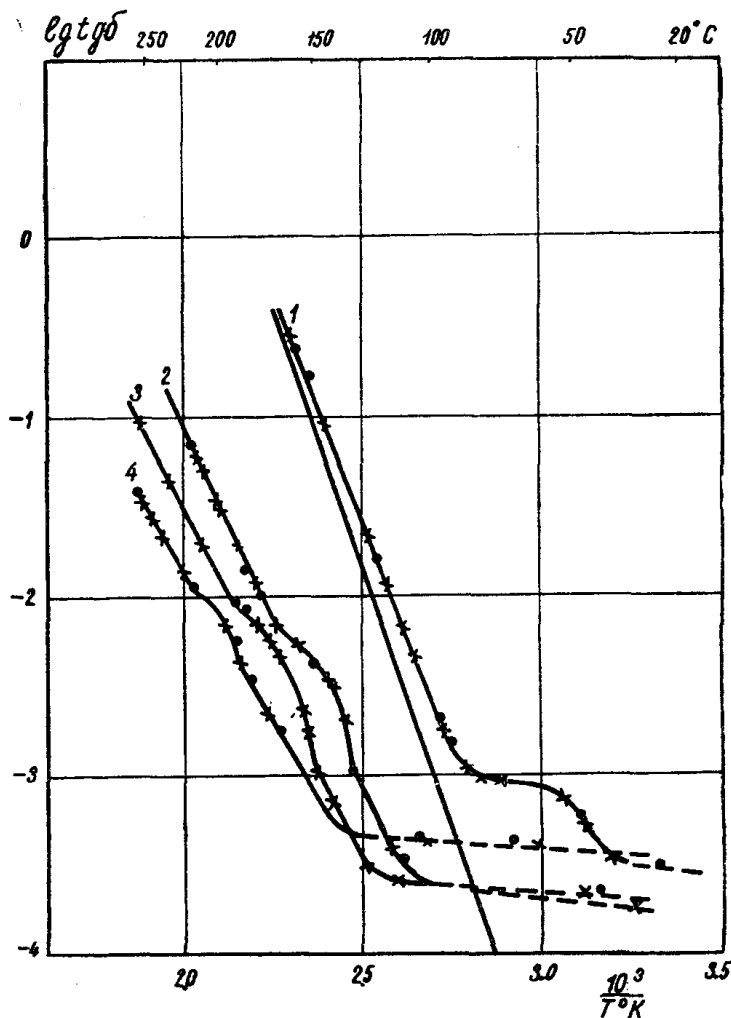


Рис. 13. LiF (в атмосфере) 1 — 1 кгц, 2 — 1 мгц, 3 — 1 мгц, 4 — 4,75 мгц.

Точки — прямой ход, х — х — х — обратный ход.

1. Прямые дают зависимость $\lg \text{tg } \delta$ при данной f , вычисленного по проводимости, измеренной на постоянном напряжении.

кристаллах обнаруживается, как правило, один максимум $\text{tg } \delta$, а в кристаллах с введенными примесями — до четырех максимумов. Все температурные максимумы $\text{tg } \delta$ закономерно сдвигаются при изменении частоты, что дает возможность подсчитать энергию активации слабо связанных ионов, значение которой практически не зависит от выбранного для вычисления интервала частот и составляет около 0,7—1 эв (в разных случаях). Измерения частотного хода $\text{tg } \delta$ тех же образцов при разных температурах показывают, что имеются, как и следовало ожидать, частотные максимумы $\text{tg } \delta$, сдвигающиеся с повышением температуры в области высоких частот. При этом энергия активации, вычисленная из этих данных, достаточно хорошо совпадает с энергией активации, рассчитанной из частотных сдвигов температурных максимумов $\text{tg } \delta$. Не имея возможности

более или менее подробно останавливаться на результатах работы, укажу только, что обнаружены также значительные температурные изменения ϵ в области низких частот. Совокупность результатов дает возможность считать окончательно установленным факт наличия релаксационных потерь,

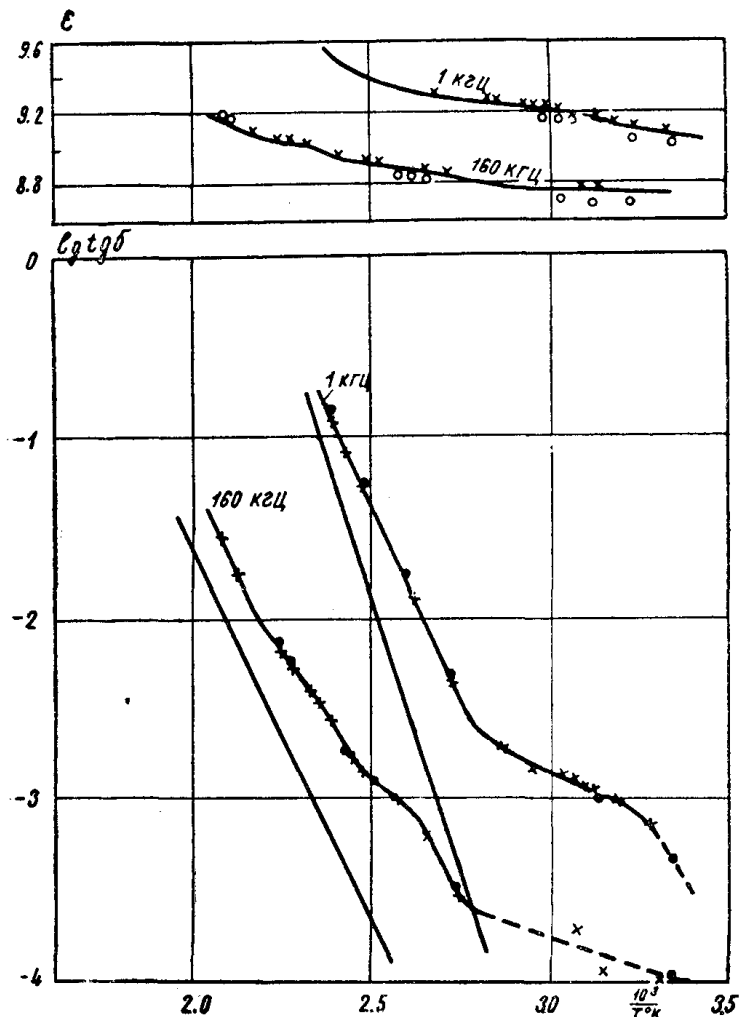


Рис. 14. Li F (в вакууме).

обусловленных дефектами кристаллической решетки простейших ионных монокристаллов. Этот вывод, как нам кажется, имеет принципиальное значение.

К вопросу о новых (неорганических) электретах

В заключение я позволю себе остановиться на экспериментальных результатах об электретном состоянии вещества, полученных нами совсем недавно.

В 1924 году Егучи обнаружил, что некоторые органические диэлектрики (карнаубский воск и др.), охлажденные в достаточно сильном постоянном поле от температуры, близкой к температуре плавления или размягчения, до комнатной температуры, приобретают остаточный связанный заряд обоих знаков, который в течение долгого времени сохраняется, особенно, если образцы хранятся завернутыми в металлической фольге. После этого во многих работах исследовались эти так называемые элект-

треты, полученные из органических диэлектриков. Было выяснено, что заряд электретов является совокупностью а) так называемого гетеро-заряда, имеющего знаки, противоположные знакам электродов, которые создают внешнее поляризующее поле при изготовлении электрета, и б) так называемого гомо-заряда, имеющего знаки, совпадающие с полярностью. Гетеро-заряд обусловлен, повидимому, замороженной поляризацией, а гомо-заряд—вхождением зарядов в диэлектрик извне. В слабых полях ($E \sim 5 \text{ кв/см}$) образуется только гетеро-заряд, присущий полярным органическим диэлектрикам; в более сильных полях ($E \sim 10 \div 20 \text{ кв/см}$), кроме гетеро-заряда, возникает и гомо-заряд.

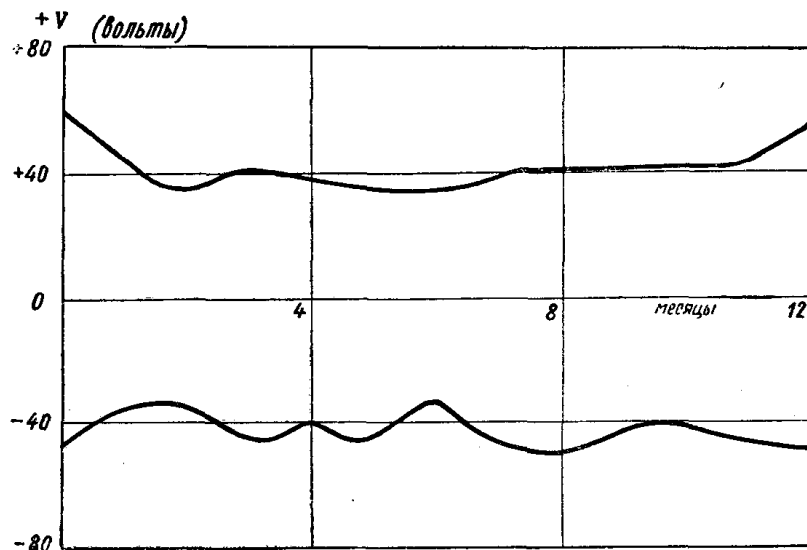


Рис. 15 (а). Электретное состояние титаната магния.

В работах последнего времени (Сван и др.) дана феноменологическая теория электретов, согласно которой разность потенциалов их поверхностей обусловлена конечной и различной скоростью убывания гомо- и гетеро-зарядов со временем, при которой компенсация этих зарядов зарядами налипающих ионов воздуха не успевает происходить. Электретное состояние вещества, таким образом, является термодинамически нестационарным, но обладающим весьма большой постоянной времени (вплоть до нескольких лет). Удовлетворительная молекулярная теория электретного состояния пока отсутствует. Однако, несомненно, что образование и свойства электретов тесным образом связаны с природой поляризации и проводимости диэлектриков, а также, возможно, со свойствами контактного слоя. В литературе до сих пор нет сведений о неорганических электретах и, в частности, об электретах, полученных из неорганических диэлектриков с повышенной и высокой диэлектрической проницаемостью. За исключением совсем недавнего краткого сообщения об электретном состоянии титаната бария. Очевидно, что при исследовании поляризации этих диэлектриков нельзя пройти мимо изучения электретного состояния. Уже год назад мы получили электреты из некоторых титанатов.

К настоящему времени нами совместно с А. Н. Губкиным и Р. Х. Мухамедиевой показано, что электретное состояние вещества характерно для всех поликристаллических титанатов и даже для обычных керамических материалов (стеатит).

Существенно при этом, что при небольших напряженностях поляризующего поля ($E \sim 5 \text{ кв/см}$) получается гетеро-заряд, а при больших полях—гомо-заряд. Стабильность новых электретов высока (рис. 15). Заряд

практически не уменьшается уже в течение года. Нашей ближайшей задачей является задача выяснения физических причин, обуславливающих возникновение электретного состояния вещества, в связи с механизмом

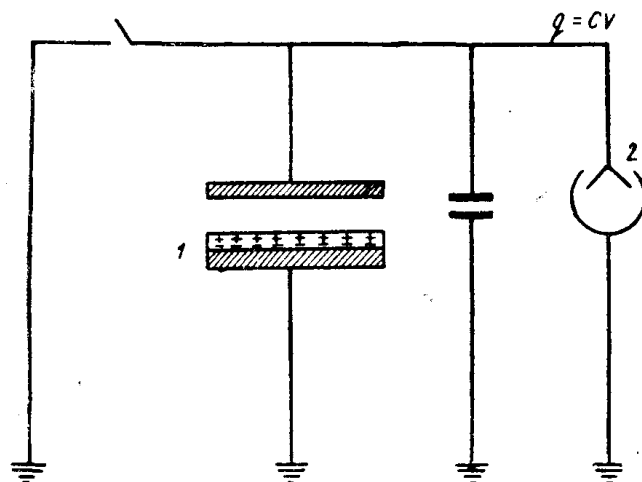


Рис. 15 (б) Принципиальная схема для измерения заряда электрета методом индукции.

1. Образец электрета. 2. Электростатический вольтметр.

поляризации и проводимости, дальнейшие изыскания в области получения новых электретов и их практического применения и построение молекулярной теории электретов. Работа в этом направлении ведется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Сканави и А. Н. Губкин, ЖЭТФ, 28, № 1, 85, 1955.
2. А. Ф. Вальтер, Л. Д. Инге и Т. А. Грамбицкая, ЖТФ, 10, 1970, 1940.
3. Г. И. Сканави и А. Н. Губкин, ЖЭТФ, 27, № 6-12, 742, 1954.
4. Г. И. Сканави и А. И. Демешина, ЖЭТФ, 19, № 1, 1949.
5. Г. И. Сканави, А. И. Демешина и А. Г. Чрелашвили, ДАН СССР 27, 673, 1951.

Москва, физический институт имени
П. Н. Лебедева АН СССР.

А. А. Воробьев обращает внимание на расхождение в результатах, полученных в ФИАН'е (приведенных в докладе) и Брекенриджем.

Б. Н. Мацонашвили отвечает, что Брекенридж обнаружил релаксационные максимумы на низкой частоте и не в вакууме. Брекенридж сам кристаллы не готовил, чистоту их не исследовал. Мы выращивали и готовили кристаллы сами, обеспечивали чистые опыты. Релаксационные максимумы обнаружили в вакууме на высокой частоте. Наличие максимумов твердо установлено.