

Особенности диэлектрических свойств протонпроводящих монокристаллов $(K_{0.3}(NH_4)_{0.7})_3H(SO_4)_2$ (к обсуждению отрицательной диэлектрической проницаемости)

Н. Д. Гаврилова^{1,*}, И. А. Малышкина^{1,†}, В. К. Новик^{2,*}, Е. В. Селезнева^{3,‡}, И. П. Макарова^{3,§}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59

(Статья поступила 21.06.2017; Подписана в печать 22.06.2017)

На примере суперпротоника $K_{0.3}(NH_4)_{0.7}_3H(SO_4)_2$ изложен первый опыт определения посредством диэлектрических исследований присутствия в объекте элементов структуры, лишенных упругой связи или имеющих ослабленную связь с кристаллической матрицей. Показана возможность отдельного распознавания вкладов в суммарный отклик структурных элементов с упругой связью и лишенных упругой связи или обладающих слабой, сравнительно с воздействием измерительного поля, упругой связью. Высказано предположение о последовательности физических механизмах, обуславливающих реакцию квазисвободных элементов структуры на возрастание измерительного поля.

PACS: 77.22.-d, 77.84.-s.

УДК: 538.956

Ключевые слова: суперпротонные монокристаллы, диэлектрическая спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1, 2] на примере диэлектрических свойств нанопористого композита полиакриловой кислоты, захватившего $\approx 2\%$ атмосферной влаги, было показано одновременное присутствие в образце двух некоррелированных механизмов диэлектрического отклика:

1. отклик структурных элементов с упругой связью ϵ_1^* ;
2. отклик структурных элементов, лишенных упругой связи или обладающей слабой, сравнительно с воздействием измерительного поля, упругой связью ϵ_2^* .

В отличие от отклика взаимосвязанных упругой связью фрагментов структуры, отклик второго типа формируется смещением квазисвободных фрагментов во внешнем поле, движение которых определяется только их массой, неупругим сопротивлением окружающей среды и уровнем измерительного поля. Взаимные фазовые смещения откликов могут быть совершенно произвольны, усиливая, ослабляя или даже изменяя, на некоторых частотах, знак (фазу) результирующего (суммарного) отклика (рис. 1). Все компоненты с упругой связью формируют отклик только в первом квадранте, где они представлены суммарным вектором ϵ_1^*

(показан синим цветом). Компоненты структуры, лишенные связи или с ослабленной связью, формируют отклики в разных квадрантах ϵ_2^* (указан зеленым цветом) и последующие ϵ_n^* (выделены коричневым цветом). Суммарное значение откликов ϵ^* для отдельной частоты изображено вектором красного цвета. Иными словами, вектор отклика компонент, лишенных связи, может располагаться в любом квадранте, т. е. давать суммарный вектор совершенно произвольный, в прямой зависимости от модулей и угла векторов компонент структуры с ослабленной связью. Такая ситуация в большей или меньшей степени должна быть характерна для большинства реальных диэлектрических сред, в частности, твердых растворов.

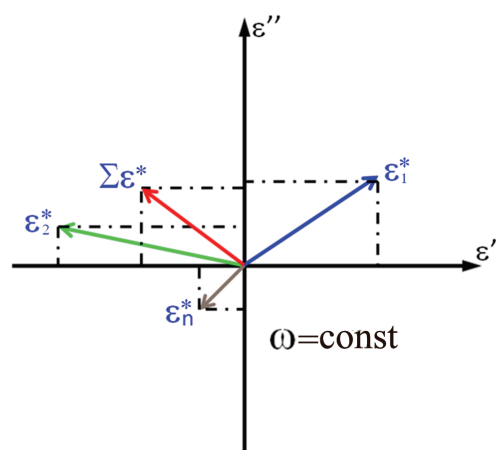


Рис. 1: Возможные варианты соотношения откликов в реальном диэлектрике

*E-mail: novikmp@orc.ru

†E-mail: malysh@poly.phys.msu.su

‡E-mail: msdmitricheva@yandex.ru

§E-mail: makarova@crys.ras.ru

Отклик структурных элементов с упругой связью в малых полях (десятки В/см) принципиально не зависит от уровня измерительного поля. Это различие может быть использовано как методический прием для индикации присутствия в структуре квазисвободных фрагментов, качественной оценки их числа и особенностей поведения.

Модельным объектом для демонстрации приема разделения компонент отклика следует выбрать совершенный монокристалл с заведомо известным присутствием слабо связанных элементов структуры. Другие среды, в силу дефектности, могут вызвать сомнения в достоверности результатов. Желательна также однотипность квазисвободных фрагментов. В наибольшей степени этим требованиям соответствуют протонпроводящие монокристаллы (суперпротонники), являющиеся разновидностью ионопроводящих монокристаллов — суперионников. Многократно показано, что в суперпротонниках существует только один тип квазисвободных элементов структуры — протоны. Главное преимущество суперпротонников — это высокое совершенство при относительной простоте выращивания из водных растворов.

Структурные условия реализации нужных свойств суперпротонника хорошо известны:

1. жесткий каркас с совокупностью каналов проводимости, по которым должно осуществляться движение протонов в жестком каркасе;
2. структура каркаса должна содержать заметно большее число вакантных позиций, чем протонов, которые могут их занимать;
3. вакантные позиции должны быть такими, чтобы энергия активации E_a между ними не слишком превышала kT .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена атомная структура суперпротонника $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$. Каналы движения протонов ориентированы по оси c . Исследуемые образцы представляли собой пластины отличного оптического качества площадью $\approx 1.5 \text{ см}^2$ и толщиной $\approx 0.05 \text{ см}$ (рис. 3). На образцы наносились электроды из серебряной пасты, которой же были приклеены тонкие ($\varnothing 0.05 \text{ мм}$) медные проволочки, на которых подвешивался образец. Измерения диэлектрических свойств проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol CONCERT 40.

На рис. 4 показана зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от величины амплитуды измерительного поля $\text{tg } \delta(E)$. Этот параметр наиболее чувствителен к вариации приложенного напряжения, поскольку отражает изменения $\epsilon'(E)$ и $\epsilon''(E)$. Рис. 4 наглядно демонстрирует присутствие в отклике двух компонент, пиковые значения которых выделены красной

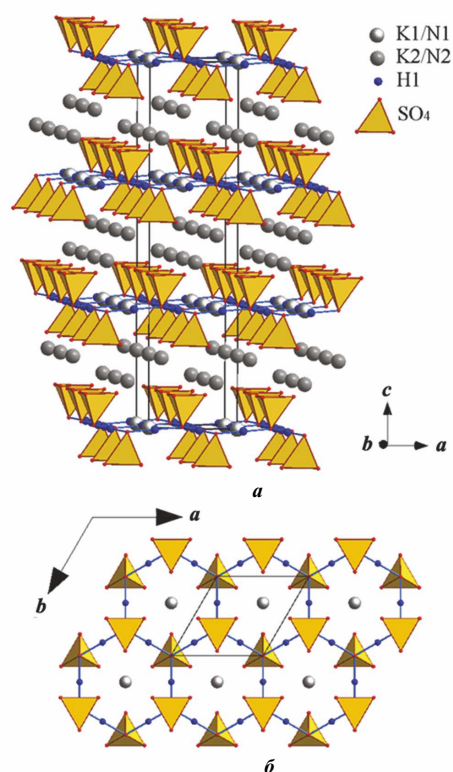


Рис. 2: Атомная структура монокристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$. Показаны: a — позиции K1/N1 и K2/N2, SO_4 -тетраэдры и водородные связи; b — система водородных связей

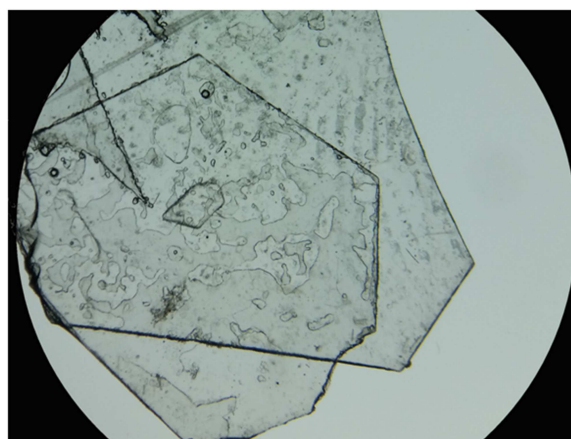


Рис. 3: Монокристаллы $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$

линией. Реакция квазисвободных элементов структуры соответствует пику с $\text{Log } f = 0.9$ ($f \approx 8 \text{ Гц}$). Величина и степень размытия этого экстремума претерпевают существенные изменения по мере увеличения приложенного поля.

Пик при $\text{Log } f = 4.7$ ($f \approx 50 \text{ кГц}$) отражает реакцию элементов структуры с упругой связью. Его поведение полностью контрастирует с зависимостью обсуж-

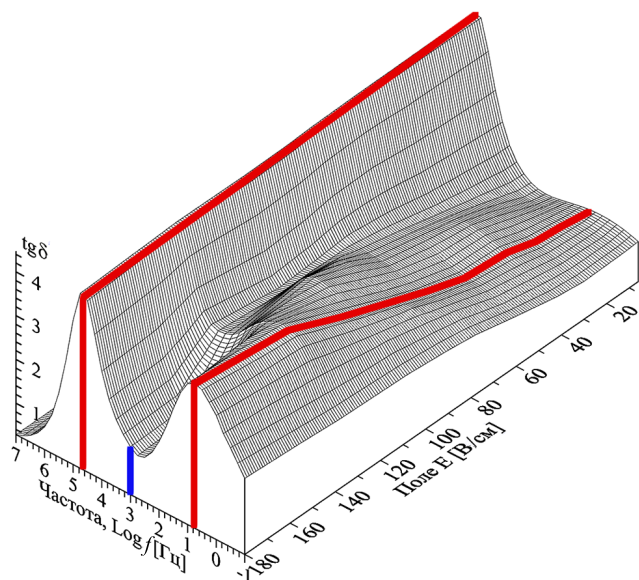


Рис. 4: Зависимость $\text{tg } \delta(E)$ образца от величины амплитуды измерительного поля

денной ранее. Пик остается неизменным по профилю и уровню при вариации $E = 3 \div 180$ В/см. Синей линией на рисунке указана верхняя частотная граница $\text{Log } f = 3$ ($f = 1$ кГц) вклада смещения протонов в общий диэлектрический отклик. Эта граница позволяет с приемлемой погрешностью непосредственно определить уровень вклада каждого из механизмов в суммарное значение $\epsilon'(\text{Log } f, E \approx 3 \text{ В/см})$ (рис. 5).

Немонотонность рельефа поверхности $\text{Log } \epsilon'(\log f, E)$ наглядно видна для $\text{Log } f < 3$ ($f < 1$ кГц) во всем поле координат E даже в логарифмическом масштабе. Однако, на частотах выше граничной частоты $\text{Log } f > 3$ ($f > 1$ кГц) частотные сечения представляют собой прямые, горизонтальные линии вплоть до $E \approx 130$ В/см. Иными словами, вклад квазисвободной протонной компоненты при $\text{Log } f > 3$ ($f > 1$ кГц) в суммарное значение ϵ' исчезающе мал. Пренебрегая низкочастотной дисперсией можно считать, что уровень отклика элементов структуры с упругой связью при $\text{Log } f = -1$ ($f = 0.1$ Гц) составляет $\text{Log } \epsilon' \approx 2.2$ ($\epsilon' \approx 160$) (указан синей линией). Нетрудно видеть, что вклад квазисвободной протонной компоненты (выделен желтым цветом) на той же частоте выше на два порядка. Некоторый рост вклада элементов структуры с упругой связью при $E > 130$ В/см можно объяснить нарождающейся нелинейностью $\epsilon'(E)$.

Зависимости $\epsilon'(E)$ и $\epsilon''(E)$ позволяют подойти к кинетике череды механизмов изменения ϵ' при увеличении значения измерительного поля. Понимание этих механизмов должно открыть путь к управлению реакцией квазисвободной компоненты структуры, в частности, для развития в прикладных целях представлений об отрицательной диэлектрической проницаемости.

Рис. 6 демонстрирует ряд типичных для исследован-

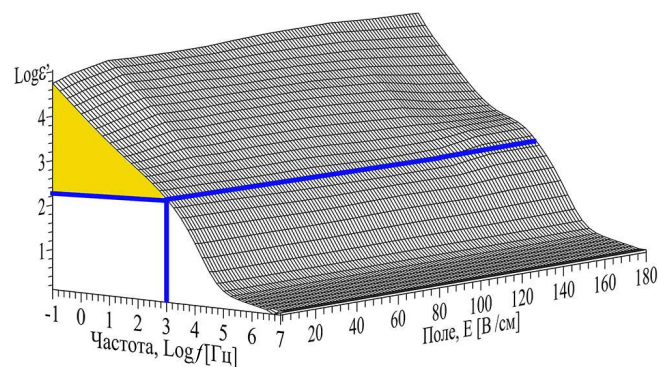


Рис. 5: Зависимость $\text{Log } \epsilon'(\log f, E)$ образца монокристалла $(\text{K}_{0.3}(\text{NH}_4)_{0.7})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при $T = 23^\circ \text{C}$

ного монокристалла и, возможно, характерных для подобных сред, зависимостей $\epsilon'(E)$ и $\epsilon''(E)$. В этих зависимостях требуют объяснения отчетливо выделяющиеся участки возрастания значений $\epsilon'(E)$ и $\epsilon''(E)$, стационарных значений, и, что особенно интересно, спадов значений $\epsilon'(E)$ и $\epsilon''(E)$.

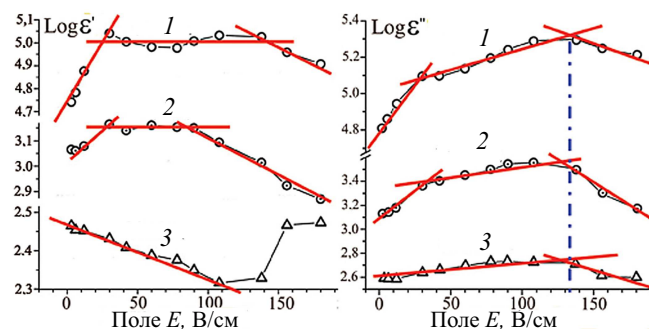


Рис. 6: Частотные сечения зависимостей $\epsilon'(E)$ и $\epsilon''(E)$, обусловленных реакцией квазисвободных компонентов структуры, для частот $f = 0.1$ (1), 78.2 (2) и 891 Гц (3)

Обращает на себя внимание критическое значение $E \approx 130$ В/см, отмеченное возрастанием значения $\epsilon'(E)$ элементов структуры с упругой связью (рис. 5) и спадом $\epsilon''(E)$ (рис. 6) квазисвободной компоненты структуры, что свидетельствует о взаимной корреляции этих эффектов.

В настоящее время, на начальном этапе исследований, высказывание каких-либо гипотез о перечисленных особенностях будет во многом голословным, поэтому к изложенному следует относиться, как к постановке новых задач для исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенная методология исследования свойств диэлектриков с элементами структуры, лишенными упругой связи или имеющими ослабленную связь с кристаллической матрицей позволяет объяснить поведе-

ние сложных многокомпонентных структур типа допированных полимеров и твердых растворов. Возможно, она прольет свет на особенности диэлектрических

свойств в области структурных фазовых переходов, где вероятны в некотором интервале температур элементы структуры с ослабленной связью.

- [1] Gavrilova N. D., Malyshkina I. A., Novik V. K., Vorobiev A. V. *J. of Non-Crystalline Solids*. 2016. 452. P. 1.
[2] Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Малышкина И. А., Воро-

бьев А. В. *Ученые записки физического ф-та Московского Ун-та*. 2016. № 3. 163508.

Peculiarities of dielectric properties of proton conducting $(K_{0.3}(NH_4)_{0.7})_3H(SO_4)_2$ single crystals (to discussion of negative dielectric permittivity)

N. D. Gavrilova^{1,a}, I. A. Malyshkina^{1,b}, V. K. Novik^{2,a}, E. V. Selezneva^{3,c}, I. P. Makarova^{3,d}

¹Department of Polymers and Crystals Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia.

²Department of General Physics and Wave Phenomena, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia.

³Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics» of RAS Moscow, 119333 Russia. E-mail: ^anovikmp@orc.ru, ^bmalysh@polly.phys.msu.ru, ^cmsdmitricheva@yandex.ru, ^dmakarova@crys.ras.ru

On the example of superprotonic crystal $(K_{0.3}(NH_4)_{0.7})_3H(SO_4)_2$, a first attempt was made to detect, by means of dielectric investigations, the presence of structure elements in the material, which are devoid of elastic bonds or having loosen bonds with crystal matrix. It was shown that it is possible to separate contributions from structure elements with elastic bonds, which are devoid of elastic bonds or having loosen bonds in comparison with influence of measuring field. A supposition was stated about sequence of physical mechanisms which determine the reaction of quasi-free structure elements on the growth of measuring field.

PACS: 77.22.-d, 77.84.-s.

Keywords: superprotonic single crystals; dielectric spectroscopy.

Received 21 June 2017.

Сведения об авторах

1. Гаврилова Надежда Дмитриевна — доктор физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: novikmp@orc.ru.
2. Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru
3. Новик Виталий Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: novikmp@orc.ru.
4. Селезнева Елена Вячеславовна — мл. науч. сотрудник, тел.: (499) 135-24-20, e-mail: msdmitricheva@yandex.ru.
5. Макарова Ирина Павловна — канд. физ.-мат. наук, ве. науч. сотрудник, тел.: (499) 135-24-20, e-mail: makarova@crys.ras.ru.