



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-20U

А.П. Моїна

ДЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ ЛАВОПОДІБНИХ
ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК: 548:537.621; 538.955-405; 548:537.611.44; 548:537.611.45

РАС: 77.80.Bh, 77.84.Fa

Діелектрична проникність лавоподібних паливовмісних матеріалів

А.П.Моїна

Анотація. Наявні експериментальні дані для частотних залежностей діелектричної проникності ЛПВМ порівнюються з відповідними залежностями силікатних стеклол. Проаналізовані можливі механізми діелектричного відгуку ЛПВМ. Зроблено висновок, що значне збільшення дійсної та уявної частини діелектричної проникності ЛПВМ у порівнянні з радіаційно неушкодженими силікатними стеклами можна пояснити збільшенням дипольних релаксаційних теплових втрат внаслідок розширення спектру енергій активації і часів релаксації. Отримано кількісне узгодження з експериментальними даними.

Dielectric permittivity of lava-like fuel containing materials

A.P.Moina

Abstract. Available experimental data for the frequency dependences of dielectric permittivity of LFCM are compared with the corresponding dependences of silica glasses. We analyse possible mechanisms of dielectric response of LFCM. We conclude that an essential increase in real and imaginary parts of dielectric permittivity in LFCM in comparison with non-irradiated silica glasses can be attributed to increase in dipole relaxation losses and thermal dipole polarization due to widening of the activation energy spectrum. A quantitative agreement with experimental data is obtained.

1. Діелектричні властивості силікатних стекел та їх порівняльний аналіз із даними, відомими для ЛПВМ

На відміну від магнітних властивостей лавоподібних паливовмісних матеріалів, для яких, принаймі, відомі температурні залежності їх магнітних проникностей, діелектричні властивості ЛПВМ вивчені дуже слабо. Внаслідок певних експериментальних труднощів, температурні залежності діелектричної проникності ЛПВМ досі не виміряні, є лише дані щодо величини діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат ЛПВМ при кімнатній температурі на декількох частотах: 100Гц, 1кГц, 10кГц і 1 МГц [1,2]. Так, в залежності від типу ЛПВМ (чорні, коричневі і т.д.) отримано $\epsilon' = 7.2 \div 7.4$, $\text{tg} \delta = 100 \div 200 \cdot 10^{-4}$ для 1МГц і $\epsilon' = 8 \div 15$, $\text{tg} \delta = 400 \div 3000 \cdot 10^{-4}$ для 100 Гц, причому як ϵ' , так і $\text{tg} \delta$ мають плавно спадні частотні залежності в дослідженому діапазоні.

У зв'язку з відсутністю необхідної експериментальної інформації, теоретичне пояснення особливостей діелектричних властивостей ЛПВМ видається вкрай утрудненим. Можливим є лише якісний аналіз імовірних механізмів діелектричного відгуку в таких системах, виходячи з відомих особливостей їх структури (зокрема, наявність пор, можливість часткового їх заповнення молекулами води, наявність радіаційних дефектів, тощо) та хімічного складу ЛПВМ.

Наявні експериментальні дані для діелектричних проникностей ЛПВМ у порівнянні з відповідними величинами, наприклад, для плавленого кварцу ($\epsilon' = 3.78$, $\text{tg} \delta < 20 \cdot 10^{-4}$ [1]), свідчать про те, що значення ϵ' у ЛПВМ на частоті 1МГц в декілька разів більше, а тангенс кута діелектричних втрат перевищує відповідну величину для кварцу на порядок. Ще сильнішою є відмінність між даними для кварцу і ЛПВМ на частоті 100Гц. Враховуючи, однак, те, що з хімічної точки зору ЛПВМ ближчі до силікатних стекел (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaO), аніж до плавленого кварцу, доцільним видається порівняти згадані величини ϵ' та $\text{tg} \delta$ з даними для різних типів промислових стекел. Якісно, спадні частотні залежності (в області 100Гц-1МГц) уявної частини діелектричної проникності і тангенса кута втрат в ЛПВМ узгоджуються з відповідними залежностями для силікатних стекел [3]. Щодо кількісного порівняння, то в літературі повідомляється [3], що для промислових стекел типова величина дійсної частини діелектричної проникності змінюється в межах від 5 до 9, а, в залежності від деталей хімічного складу скла (наприклад, при зміні співвідношення між концентраціями двох складових,

при фіксованій їх сумарній концентрації та концентрації інших складових), тангенс кута діелектричних втрат може змінюватися на порядок [3]. Типові значення $\text{tg} \delta$ на частоті 1МГц лежать при цьому в межах від $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$, однак можуть бути і більшими - до $100 \cdot 10^{-4}$, [3]. Як правило, при зменшенні частоти від 1МГц до 100Гц діелектричні втрати силікатних стекел зростають в декілька разів (до $250 - 400 \cdot 10^{-4}$ [3]), однак, вони, все одно, залишаються значно меншими ніж в ЛПВМ на частоті 100 Гц. Видно, що у порівнянні з промисловими силікатними стеклами, величина $\epsilon' = 7.2 * 7.4$ на частоті 1МГц не є чимось аномальним, а навпаки, скоріше типовим значенням цієї характеристики. Величина $\text{tg} \delta = 100 \div 200 \cdot 10^{-4}$ на 1МГц у ЛПВМ хоча і дещо більша за її відповідні відомі значення у стеклах, однак мова іде уже не про порядок величини. Натомість проникність коричневих ЛПВМ та втрати у коричневих і поліхромних ЛПВМ на частоті 100Гц суттєво перевищують відповідні величини для силікатних стекел.

Якими ж можуть бути механізми діелектричного відгуку (поляризації) в ЛПВМ? Як відомо, кристалічний SiO_2 є типовою системою з жорсткими ковалентними зв'язками між атомами. Тому для нього основними механізмами поляризації є електронний та орієнтаційний, а внесок іонного механізму можна вважати несуттєвим. Однак для радіаційно ушкодженої склоподібної суміші SiO_2 з іншими оксидами картина може якісно змінитися за рахунок наступних факторів:

По-перше, у склоподібних системах рухливість окремих атомів є значно вищою, ніж у відповідних кристалах. Для пояснення такого ефекту привабливою видається гіпотеза про існування у стеклах так званих трицентрових зв'язків [15], суть якої полягає у припущенні про перерозподіл електронної пари одного з ковалентних зв'язків на три сусідні атоми (наприклад, O - O - Si). При цьому ширина потенціальної ями, в якій рухається середній атом трицентрового зв'язку, є значно більшою, аніж на ковалентному зв'язку. Такий потенціал скоріше схожий до іонного, що дає можливість центральному атому вільніше рухатись. Більше того, ймовірно, що такий потенціал є двомінімунним, що відкриває широкі можливості для модельного теоретичного опису в рамках добре розробленого псевдоспінового формалізму.

По-друге, у радіаційно ушкодженому SiO_2 , окрім відносно великих дефектів (пор), що включають, принаймі, декілька атомів (такі дефекти створюються, скоріше за все, за сценарієм прямого ударного механізму при русі α -частинок чи ядер віддачі), істотними є дво-

частинкові дефекти типу дефектів Френкеля (утворення вакансії і зміщення атома у міжвузлове положення). До таких дефектів відносять, насамперед, E' -центри (трикоординований кремній з одним обірваним ковалентним зв'язком) і немостикові кисні (зв'язані лише одним ковалентним зв'язком). Утворюються також міжвузлові молекули кисню, пероксидні містки, кисневі вакансії, тощо. Перелічені вище дефекти можуть створюватися як по прямому ударному механізму при α -розпаді, так і іншими, підпороговими механізмами (через електронні збудження) при β і γ -розпадах. Типовими ефектами при цьому є виникнення і розпад автолокалізованих ексцитонів чи біекситонів, внаслідок яких виникає, наприклад, E' -центр, а атом кисню зміщується відповідно у міжвузлове положення [5–7].

Таким чином, для радіаційно ушкодженої склоподібної суміші характерною є наявність великої кількості обірваних зв'язків, атомів у міжвузлових положеннях і більша рухливість зв'язаних атомів. Усе це створює можливість наступної активації в ЛПВМ і інших механізмів діелектричного відгуку, окрім тих, які характерні для кристалічного SiO_2 . До таких слід віднести, насамперед, теплову іонну поляризацію, яка вважається істотною для нерегулярних діелектриків з великою кількістю слабозв'язаних дефектів. Цікаві ефекти можуть бути пов'язані також з існуванням мікроскопічних пор та ізольованих молекул води у них. Нижче буде розглянуто основні механізми поляризації, які ймовірно є найбільш істотними для ЛПВМ.

2. Основні механізми діелектричних втрат у склоподібних системах

Зупинимось, спочатку, на аналізі основних механізмів виникнення діелектричних втрат. У склоподібних системах виділяють наступні чотири основні механізми [3]:

1. Втрати провідності.

Суттєві на частотах від 0 до 100 Гц та при дуже високих температурах. Виникають, очевидно, від передачі тепла до ґратки від іонів, що рухаються через всю ґратку [3].

2. Дипольні релаксаційні теплові втрати.

Виникають внаслідок існування рухливих іонів, що мають здатність в електричному полі переходити на невеликі віддалі в ґратці і перескакувати через невисокі потенціальні бар'єри. Однак, енергії зовнішніх полів, як правило, для активації перескоку через бар'єр буває недостатньо. Таку енергію можна отримати від теплових зітк-

нень з іншими іонами; необхідний для цього час релаксації має бути значно менший від оберненої частоти зовнішнього поля. Тому при кімнатній температурі дипольні релаксаційні втрати спостерігають, як правило, на частотах від 10^3 до 10^5 Гц. Внаслідок сильних відмінностей локальних структур, для стеклокераміки характерною є наявність декількох часів релаксації з, наприклад, гаусовим розподілом енергій активації. Для тангенса кута втрат має місце при цьому експоненціальна залежність від температури [3].

3. Деформаційні втрати.

Якісно поводять себе як і дипольні релаксаційні. Однак, для них важливими є малі зміщення атомів ґратки та значно менші часи релаксації. Тому максимальні значення цих втрат при кімнатній температурі повинні спостерігатися на частотах порядку 10^{13} Гц, однак при зниженні температури максимум звичайно зміщується до значно нижчих частот - порядку 106 Гц.

4. Втрати за рахунок коливань іонів ґратки.

Цей механізм зумовлений насамперед резонансними явищами, коли частота зовнішнього електричного поля є близькою до частоти теплових коливань іонів. Тут йдеться про так зване інфрачервоне поглинання на частотах $10^{12} - 10^{14}$ Гц.

Таким чином, для частоти 10^6 Гц, для якої було проведено вимірювання діелектричної проникності та тангенса кута втрат ЛПВМ, і при кімнатній температурі істотним може бути єдиний механізм діелектричних втрат, а саме дипольні релаксаційні втрати.

3. Механізми поляризації у системах із структурою скла

Розглянемо тепер основні механізми поляризації у системах типу силікатних стеклокерамік:

1. Електронна поляризація.

Цей тип поляризації є одним із основних для систем із сильним ковалентним зв'язком. Він полягає у зсуві під дією зовнішнього електричного поля електронної хмаринки атома з центрального положення. При цьому заряджене ядро та зміщені електрони (як правило, валентних оболонок) утворюють диполі. Для електронного внеску в діелектричну проникність характерна дуже слабка залежність від температури. Її типова величина є досить малою (ϵ' порядку $2 \div 3$). Дуже незначною є також величина уявної частини ϵ'' , а значить і $\text{tg } \delta$. Цей механізм діелектричного відгуку є звичай-

но визначальним на оптичних частотах [8]. Тому електронний внесок в діелектричну проникність легко визначити, якщо врахувати, що $\varepsilon'_{ел} = n^2$, де n - показник заломлення світла. Для кристалічного кварцу $\varepsilon'_{ел} = 2.8$, а для плавленого кварцу маємо, відповідно, $\varepsilon'_{ел} = 2.1$.

Внесок в електронну поляризацію визначається поляризованістю атомів (іонів) α . Як правило поляризованість зростає зі збільшенням порядкового номера атома та радіуса електронних орбіт. Серед атомів, які, як відомо, містяться у ЛПВМ, найбільшою поляризованістю володіють [8] іони O^{2-} ($\alpha = 2.4 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$), Ca^{2+} ($1.110 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$), Na^+ ($0.41 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$) і, можливо, важкі іони урану та трансуранові елементи. Однак, оскільки мольні частки важких іонів в ЛПВМ є незначними, можна стверджувати, що, як і у звичайному кварці (кристалічному чи плавленому), внесок в електронну поляризацію ЛПВМ від атомів кисню є найбільшим, а частина діелектричної проникності, зумовлена цією поляризацією, - фоновий температурно незалежний доданок порядку 2-2.5, не повинен суттєво змінитися порівняно з плавленням кварцем. Це підтверджується експериментальними даними для високочастотної проникності ЛПВМ: ε' на частоті 10^{15}Гц складає 2.6.

2. Поляризація мікроскопічних пор.

Для ЛПВМ характерною є значна кількість мікроскопічних пор, які виникли внаслідок їх радіаційного внутрішнього ушкодження. З цим можуть бути пов'язані цікаві ефекти, оскільки, як впливає з певних елементарних міркувань, такі пори повинні бути зарядженими, а у зовнішньому електричному полі вони звичайно поляризуються, і за певних умов можуть навіть дрейфувати по зразку [9,10].

Як відомо, в приповерхневому шарі товщиною порядку кількох міжатомних віддалей, характерних для твердого тіла - на поверхні самого тіла чи, відповідно, у внутрішніх порожнинах, енергія взаємодії є іншою, аніж в об'ємі кристалу (чи скла). Якщо припустити можливість дифузії носіїв заряду чи їх вакансій різних знаків в об'ємі твердого тіла, згадана різниця енергій призводить до накопичення вакансій певного знаку в поверхневому шарі і, внаслідок виникнення при цьому електричного поля, до перерозподілу вакансій в приповерхневому шарі товщиною порядку радіуса екранування [9]. Коли рівноважні концентрації вакансій є різними біля різних поверхонь, виникають дифузійні потоки вакансій, утворюючи при цьому некомпенсований заряд на поверхні розділу чи пори. Так, наприклад, заряд ізольованої сферичної пори [9] можна оцінити з

формули

$$Q_0 = 2 \frac{D_+ - D_- \varepsilon \sigma}{D_+ + D_- N \varepsilon}$$

де D_+ і D_- - коефіцієнти дифузії, відповідно, додатньо та від'ємно заряджених частинок або ж вакансій, ε - деяка фоновіа діелектрична проникність, а σ - коефіцієнт поверхневого натягу. В першому наближенні цей заряд від радіуса пори R не залежить і компенсується на зовнішній поверхні зразка. Натомість, в системі дефектів (пор) заряд, накопичений навколо одного дефекту, компенсується на поверхні пор, що його оточують. Заряд пори тоді дається виразом [9]

$$Q = Q_0 \left[1 - \eta_\infty \frac{kTR}{2\sigma} N \right]$$

і може бути як додатнім, так і від'ємним. У зовнішньому електричному полі відбувається перерозподіл електричних зарядів навколо пори - він перестає бути сферично-симетричним - і в результаті виникає дипольний момент [10]

$$d = \frac{\varepsilon}{2} \frac{D - \frac{2a}{R} D_s}{D + \frac{2a}{R} D_s} R^3 E$$

де $D = D_+ + D_-$ та $D_s = D_{s+} + D_{s-}$ - коефіцієнти об'ємної та поверхневої дифузії для вакансій, відповідно. Якщо ж коефіцієнти об'ємної та поверхневої дифузії суттєво різняться (притік вакансій на поверхню пори з об'єму не компенсується їх відтоком по поверхні), пора буде переміщатися в електричному полі як цільне утворення зі швидкістю [10]

$$v = \frac{6}{R} \frac{D_+ D_-^s - D_- D_+^s}{D + \frac{2a}{R} D_s} \frac{e E a}{kT}$$

Наведені тут формули виведені з макроскопічних рівнянь дифузії заряджених вакансій у чистому іонному кристалі, яким звичайно, ЛПВМ не є. Окрім того, важко оцінити, наскільки вони можуть бути придатні до опису дефектів наноскопічних розмірів, якими є пори в ЛПВМ. Можна, однак, вважати, що, принаймі якісно, ефекти виникнення заряду на поверхні пор та їх поляризації у зовнішньому полі у ЛПВМ відповідають описаним вище.

3. Поляризація молекул води.

Як відомо, значна кількість пор у ЛПВМ заповнена молекулами води. Оскільки молекули води є полярними, то зрозуміло, що їх

переорієнтація у зовнішньому електричному полі може теж робити певний внесок у діелектричний відгук ЛПВМ.

Спробуємо оцінити максимальну поляризацію, створювану молекулами води, що утримуються у ЛПВМ. При цьому матимемо: $p = nd = 0.6 \text{ мкКул/см}^2$, де $d = 1.85 \text{ Дб}$ - дипольний момент окремої молекули води, а n - об'ємна концентрація молекул води в ЛПВМ, яку оцінюють як 10^{21} см^{-3} . Звичайно, реальна поляризація молекул води у порах ЛПВМ є, скоріше за все, меншою, оскільки вони навряд чи можуть вільно обертатися у досить малих порах, типовий розмір яких порядку $0.3\text{-}0.4 \text{ нм}$ і не набагато перевищує розмір самої молекули води. Тим не менше, навіть при збереженні просторового положення молекули води може мати місце перерозподіл електронної густини її атомів, що теж приведе до виникнення ненульової поляризації в об'ємі. При послідовному теоретичному описі цих ефектів слід, очевидно, враховувати також взаємодію окремих молекул води з оточуючою їх матрицею ЛПВМ і, особливо, з приповерхневим зарядом пори, а також приймати до уваги можливу адсорбцію та дисоціацію молекул води під впливом поверхні.

4. Теплова іонна поляризація.

Виникає вона за рахунок зміщення слабозв'язаних та міжвузлових атомів у неупорядкованому діелектрику і характерна для радіаційно ушкоджених систем. Істотно збільшується при наявності дефектів, які можуть змінювати потенціальний рельєф, а, значить, і енергію активації таких атомів. В ЛПВМ такими дефектами є, очевидно, заряджені мікроскопічні пори. Зовнішнє поле впорядковує хаотичні теплові перескоки атомів - виникає надлишковий перенос атомів у напрямку поля, що викликає асиметрію у розподілі зарядів, яка повинна бути скомпенсована через зворотню дифузю іонів [8]. Таким чином, у стаціонарному стані в об'ємі діелектрика утворюється дипольний момент, який залежить від характеристик теплового руху атомів.

4. Дипольні релаксаційні теплові втрати і тепла іонна поляризація радіаційно ушкодженого іонного кристалу

В цьому розділі ми викладемо основні ідеї теоретичної моделі, розробленої для опису змін у діелектричній проникності іонного кристалу під впливом зовнішнього опромінення. Основним механізмом діелектричного відгуку тут вважається тепловий - дипольні релаксаційні теплові втрати і тепла іонна поляризація.

Час релаксації вважається пов'язаним з енергією активації наступним чином [8]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{T}\right). \quad (4.1)$$

Зрозуміло, що у неупорядкованій системі виникає цілий спектр часів релаксації, які можуть змінюватися від 10^{-13} с до кількох днів. Якщо припустити, що зміна потенціального бар'єру слабозв'язаного атома (його трансформація із симетричного в асиметричний) зумовлена кулонівською взаємодією із зарядженим дефектом, який знаходиться на віддалі r від одного з мінімумів [11] як:

$$\Delta U = \frac{Ze^2}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+a} \right),$$

де Ze - заряд дефекту, що задається, наприклад формулою (1.1), a - віддаль між мінімумами потенціалу, та врахувати, що в континуальному наближенні ймовірність знайти другий дефект на віддалі r від першого є

$$w(r) = 4\pi r^2 N_d \exp\left[-\frac{4\pi r^3}{3} N_d\right]$$

де N_d - концентрація дефектів, то можна знайти функцію розподілу іонів за енергіями активації [11],

$$\frac{dN}{dU} = \frac{3N\delta(U - U_0)}{2 \exp(-\delta U_0^{-3/2})} \exp[-\delta(U - U_0)^{-3/2}].$$

В останньому виразі U_0 - енергія активації в ідеальній системі з єдиним часом релаксації $\tau_0 = \exp(U_0/kT)$, а

$$\delta = \frac{4\pi N_d}{3} \left[\frac{Ze^2 a}{\varepsilon_\infty} \right]^{3/2}$$

- коефіцієнт, який визначає ступінь дефектності зразка (та залежить від зарядів дефектів), а відтак і розподіл часів релаксації в залежності від зарядів дефектів та їх концентрацій. Вираз, який при цьому отримується, однак, надто складний для аналізу. В практичних розрахунках простіше використовувати інший розподіл часів релаксації [11]

$$g(\tau) = \frac{2\gamma}{\pi\tau} \frac{1}{(\tau/\tau_m)^{-\gamma} + (\tau/\tau_m)^{-\gamma_1}} \quad (4.2)$$

Тут ефекти, пов'язані з дефектністю структури, враховуються параметрами неупорядкованості γ і γ_1 причому в ідеальній системі $\gamma \rightarrow \infty$ і розподіл (4.2) переходить у $\delta(\tau - \tau_0)$ - розподіл з єдиним часом релаксації, а дисперсія діелектричної проникності має дебаївський характер (це означає, що наведена модель відповідає іонному кристалу, в якому присутні заряджені дефекти). При збільшенні концентрації дефектів γ зменшується. Середній час релаксації τ_m дещо менший, ніж τ_0 [11]

$$\tau_m = \tau_\infty \exp\left(\frac{U_0 - 0.7\delta^{2/3}}{kT}\right) \quad (4.3)$$

і, відповідно меншою є середня енергія активації

$$U = U_0 - 0.7\delta^{2/3}, \quad (4.4)$$

тобто наявність заряджених пор (дефектів) сприяє підвищенню рухливості іонів.

Діелектрична проникність системи з часами релаксації, розподіленими за (4.2), дається таким інтегралом

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau. \quad (4.5)$$

Як показує числовий аналіз, при малих частотах дійсна частина проникності при зменшенні параметра неупорядкованості γ дещо зростає, а уявна відповідно спадає. Однак, при вищих частотах ($\ln \omega\tau_m > 3$) зменшення параметра неупорядкованості γ від 2 до 0 (збільшення дефектності) приводить до збільшення як дійсної, так і уявної частини на три порядки [11]. Цей ефект якісно відповідає тій ситуації, що має місце в ЛПВМ - наявність радіаційних дефектів збільшує тангенс кута втрат порівняно з відомими стеклами, що близькі за своїм хімічним складом.

Зрозуміло, що в радіаційно ушкодженій склоподібній системі, якою є ЛПВМ, діелектричний відгук буде іншим, ніж в радіаційно ушкодженому кристалі, як це описує наведена вище модель. Це видно вже хоча б з того, що у навіть неупоряджених стеклах діелектрична дисперсія не описується дебаївським законом з одним часом релаксації, в який переходить розподіл (4.2) при відсутності дефектів. Для більш послідовного опису впливу радіаційних дефектів на діелектричні властивості ЛПВМ слід використовувати інший модельний розподіл часів релаксації (наприклад, гаусовий), який би в свою чергу модифікувався за рахунок наявності заряджених дефектів. Вельми важливою і корисною була б тут експериментальна

інформація про частотні та температурні залежності діелектричної проникності ЛПВМ, що дало б можливість зробити модельні припущення більш обгрунтованими.

5. Дипольні теплові втрати і теплова іонна поляризація радіаційно ушкодженої склоподібної системи

Найпростішим і найбільш перспективним підходом для пояснення великих, порівняно з неупорядженими стеклами, діелектричних втрат в ЛПВМ є дослідити залежність дійсної та уявної частини проникності (теплової поляризації та дипольних теплових втрат) з певним розподілом часів релаксації від параметрів такого розподілу. При цьому слід припустити, що наявність дефектів призводить до розширення спектру часів релаксації, а також змінює середній час релаксації.

Внаслідок сильних відмінностей локальних структур, для стеккол характерною є наявність декількох часів релаксації з гаусовим розподілом енергій активації [3]. Нехай час релаксації пов'язаний з енергією активації експоненційною залежністю (4.1), причому типовими значеннями параметрів цієї залежності для ряду силікатних стеккол є $U = 0.75\text{eV} = 8407\text{K}$, $\tau_0 = 10^{-13}\text{с}$. Енергії активації U вважаються розподіленими за гаусовим законом

$$G(U) = \frac{1}{\Delta\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(U - \langle U \rangle)^2}{\Delta^2}\right) \quad (5.1)$$

Діелектрична проникність тоді дається виразом

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(U)}{1 + i\omega\tau_0 \exp(U/kT)} dU \quad (5.2)$$

Як найпростіший випадок розглянемо ситуацію, коли наявність радіаційних дефектів лише розширює спектр енергії активації U - збільшує ширину розподілу, не змінюючи середньої енергії активації. На рисунку зображено дійсну та уявну частини діелектричної проникності, розраховані при кімнатній температурі для двох частот 1кГц і 1МГц як функції ширини розподілу енергії активації. Як модельні параметри взято типові значення цих величин для промислових стеккол. Отримані залежності проникності від ширини розподілу нормовано на ε' і ε'' , розраховані при $\Delta_0 = 10\text{K}$.

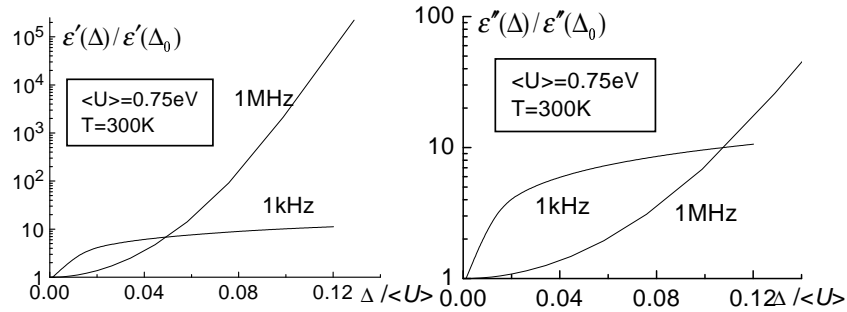


Рис. 1. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності як функції ширини розподілу енергії активації.

Спробуємо тепер оцінити значення ширини розподілу енергії активації Δ в ЛПВМ різного типу. Це можна зробити, якщо врахувати той факт, що, як показують числові розрахунки, збільшення Δ послаблює частотні залежності уявної частини діелектричної проникності. Проста підгоночна процедура з одним параметром Δ для частотних кривих уявної частини проникності, нормованих на відповідні значення для 100 Гц, дає $\Delta = 3150$ К для чорних, $\Delta = 1950$ К для коричневих і $\Delta = 1150$ К для поліхромних ЛПВМ. На рисунку 2 зображено відповідні частотні залежності разом з експериментальними даними.

Слід було б очікувати, що максимальне значення Δ буде для ЛПВМ з максимальною величиною уявної частини проникності. Тому, досить парадоксальним виявився той факт, що найбільше значення Δ слід було взяти для опису уявної частини проникності в чорних ЛПВМ, в той час як ε'' тут є найменшою. Такий вибір, однак, був продиктований необхідністю описати найслабшу частотну залежність ε'' , яка має місце саме в чорних ЛПВМ. Для коричневих і поліхромних ЛПВМ значення Δ є очікуваними.

Окрім Δ , абсолютна величина ε'' визначається також і іншими параметрами. Так, ε'' значно збільшується при зменшенні середньої енергії активації $\langle U \rangle$, а також, очевидно, при збільшенні параметра $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, який визначається, скоріш за все, хімічним складом скла і при зміні відносних концентрацій компонент може істотно змінюватися. Однак, змінюючи $\langle U \rangle$ так, щоб зменшити Δ , ми дещо погіршуємо узгодження з експериментальними даними. Тому мож-

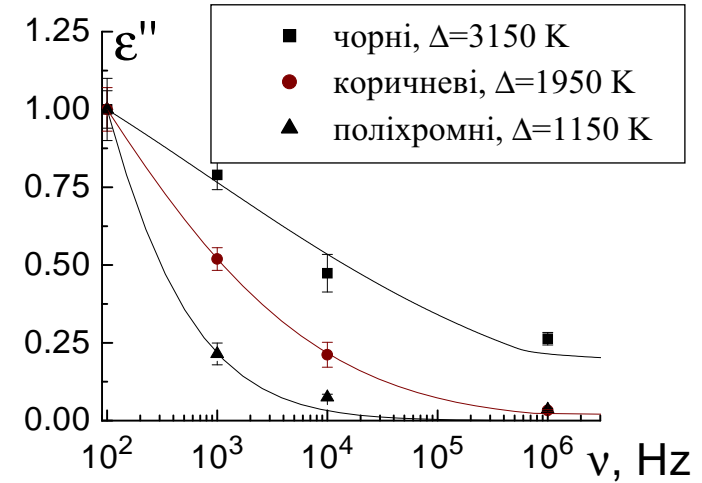


Рис. 2. Частотні залежності уявних частин діелектричної проникності різних типів ЛПВМ, нормовані на відповідні ε'' при 100 Гц.

на припустити, що окрім ширини розподілу енергії активації, чорні ЛПВМ помітно відрізняються від коричневих і поліхромних лише значно меншим параметром $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$. Прив'язуючись до експериментальних значень уявної частини проникності, можна визначити $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ для різних типів ЛПВМ та перевірити, наскільки суттєвим є внесок теплової іонної поляризації в дійсну частину проникності. Ми одержали $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 6.0$ для чорних, 77.1 для коричневих і 68.1 для поліхромних ЛПВМ. До дійсної частини проникності в усіх випадках додано температурно і частотно незалежний доданок $\varepsilon_\infty = 6.6$. Відповідні частотні залежності ε' і ε'' зображені на рисунку 3.

Як видно, навіть в рамках такої примітивної моделі отримується майже ідеальний опис експериментальних даних для частотної залежності як дійсної, так і уявної частини діелектричної проникності ЛПВМ. Отримані результати свідчать про те, що особливості частотних залежностей діелектричної проникності ЛПВМ можна повністю приписати внескам від теплової іонної поляризації та дипольних релаксаційних теплових втрат. При цьому уявна частина проникності сторується лише тепловими втратами, а внески інших механізмів поляризації, окрім теплової (як то: електронної, орієнтаційної, зумовленої наявністю наноскопічних пор та одиноч-

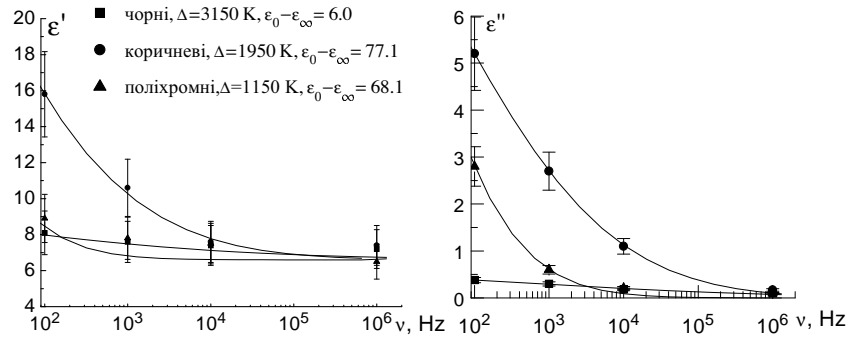


Рис. 3. Частотні залежності дійсних та уявних частин діелектричної проникності різних типів ЛПВМ.

них молекул води в них), є частотно незалежними (з точністю до 10%, з якою експериментально визначені діелектричні проникності ЛПВМ) і складають точно 6.6 в ЛПВМ усіх типів. Ці внески є визначальними для чорних і поліхромних ЛПВМ при всіх частотах цього діапазону (100Гц-1МГц) і для коричневих ЛПВМ у верхній області цього діапазону. Високі значення ϵ' коричневих ЛПВМ при низьких частотах ($< 1\text{кГц}$) зумовлене тепловою іонною поляризацією. Внесок електронної поляризації $\epsilon_{\text{ел}} = 2.6$ визначається височастотною проникністю. Залишковий частотно незалежний внесок порядку 4 в дійсну частину проникності слід приписати іншим механізмам, зумовленим, наприклад, наявністю наноскопічних пор, тощо.

На рисунку 4 зображені теоретичні температурні залежності діелектричних проникностей ЛПВМ. При досить низьких температурах температурна залежність як дійсної, так і уявної частини проникності досить добре апроксимується експоненційно зростаючими функціями. Це зростання є суттєвим при низьких частотах для коричневих і поліхромних ЛПВМ і послаблюється при збільшенні частоти. Дійсна частина проникності чорних ЛПВМ на всіх частотах діапазону 100Гц-1МГц від температури практично не залежить.

При значно вищих температурах, однак, характер температурних залежностей проникності змінюється. Дійсна частина прямує до деякого сталого значення, а уявна має максимум, після якого зменшується обертається в нуль. Температура максимуму уявної

частини проникності не залежить від типу ЛПВМ і лінійно зростає з частотою. Амплітуда максимуму уявної частини проникності лінійно зростає з частотою. Температурна залежність уявної частини проникності добре апроксимується гаусіаною.

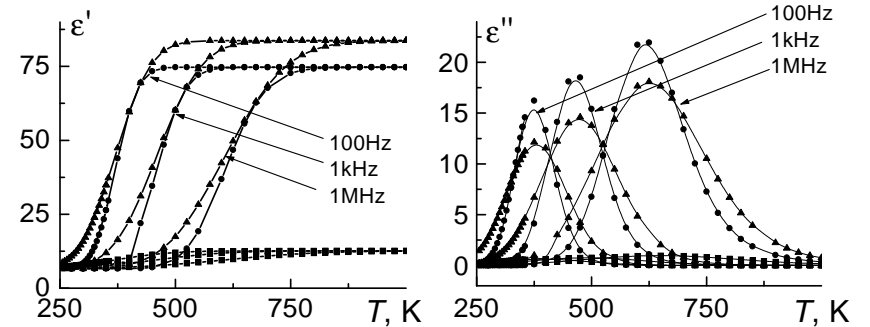


Рис. 4. Теоретичні температурні залежності дійсних та уявних частин діелектричної проникності різних типів ЛПВМ: \square – чорні, \blacktriangle – коричневі, \bullet – поліхромні.

Таким чином, значне збільшення діелектричної проникності ЛПВМ у порівнянні з радіаційно неушкодженими силікатними стеклами можна пояснити збільшенням дипольних релаксаційних теплових втрат та теплової іонної поляризації внаслідок розширення спектру енергій активації і часів релаксації. Такі зміни зумовлені наявністю в ЛПВМ заряджених дефектів, кулонівська взаємодія іонів з якими змінює потенціальний рельєф у зразку. Дипольні релаксаційні теплові втрати є основним механізмом діелектричних втрат в ЛПВМ на частотах порядку $10^2 - 10^6\text{Гц}$. Натомість, відносна частка теплової поляризації в дійсній частині діелектричної проникності є значно меншою, тому її збільшення не призводить до зростання дійсної частини проникності на порядок, порівняно з неушкодженими силікатними стеклами, хоча і істотно збільшує її в коричневих ЛПВМ.

Відмінності між уявними частинами діелектричних проникностей різних типів ЛПВМ слід, скоріше за все, приписувати відмінностям у їх хімічних складах. Для більш послідовного опису діелектричного відгуку ЛПВМ, цікаво було б знати проникність радіаційно неушкодженого силікатного скла такого ж чи максимально подібного до ЛПВМ хімічного складу. Для остаточної перевірки припу-

щення про дипольні релаксаційні втрати як основний механізм діелектричних втрат ЛПВМ в частотному діапазоні 100Гц-1МГц варто було б експериментально визначити температурну залежність діелектричної проникності ЛПВМ.

Література

1. Исследование некоторых физических свойств лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие".- Отчет/ МНТЦ "Укрытие" НАН Украины.- Арх. № 3650. - Чернобыль, 1996.
2. Электродисперсионные и теплофизические характеристики ЛТ-СМ объекта "Укрытие" и возможные технологии управляемого разрушения их скоплений. - Отчет / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. - Арх. № 3724. - Чернобыль, 1998.
3. Стевелс Дж. Электрические свойства стекла.- Москва, ИЛ, 1961, 89с.
4. Дембовский С.А., Четкина Е.А. Стеклообразование,- М. Наука, 1990, 278с.
5. Hosono H., Kawazoe H., Matsunami N. Experimental evidence for Frenkel defect formation in amorphous SiO₂ by electronic excitation // Phys. Rev. Lett., 1998, vol. 80, p. 317-320.
6. Matsunami N., Hosono H. Bi-self-trapped exciton model for Frenkel defect formation in amorphous SiO₂ by proton irradiation. // Phys. Rev. B., 1999, vol. 60, p. 10616-10619.
7. Imai H., Arai K., Isoya J., et al. Generation of E' centers and oxygen hole centers in synthetic silica glasses by * irradiation. // Phys. Rev. B., 1993, vol. 48, p. 3116-3123.
8. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М. Наука, 1968, 463с.
9. Лифшиц И.Л., Гегузин Я.Е. Поверхностные явления в ионных кристаллах. // ФТТ, 1965. Т.7. с. 62-74.
10. Косевич А.М. Поляризация и движение поры в ионном кристалле в электрическом поле. // ФТТ, 1965. Т.7. с. 451-458.
11. Радиационные эффекты в керамических диэлектриках. Под ред П.К.Хабибулаева, Ташкент, Изд. "Фан" Узбекской ССР, 1986, 159с.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Алла Пилипівна Моїна

ДИЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ ЛПВМ

Роботу отримано 30 листопада 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені