ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 170 1969

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. М. АННЕНКОВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, В. А. ЩЕРБАКОВ

Существующая теория диэлектрической релаксации в твердых диэлектриках [1—3] основана на двух допущениях:

1. Распределение ионов решетки по энергиям колебаний подчиняется статистике Больцмана.

2. Частота колебаний ионов решетки не зависит от температуры.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что при средних и высоких температурах эти допущения справедливы. Однако из данных по температурным изменениям тепловых свойств твердых тел следует, что ниже некоторой температуры поведение твердых тел начинает носить квантовый характер. Поэтому необходимо распространить классическую теорию диэлектрической релаксации на область низких температур, уточнив ее при помощи квантовой теории теплоемкости [4—6].

Рассмотрение будет проведено в рамках теорий теплоемкости Эйнштейна и Дебая для простой модели релаксатора: диполь имеет два положения устойчивого равновесия.

1. Классическая теория релаксации

Теория диэлектрической релаксации, развитая Дебаем, дает следующие температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$) и времени релаксации (τ):

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{4\pi\cdot\varkappa\cdot\omega\cdot\tau}{4\pi\cdot\varkappa + \varepsilon_\infty(1+\omega^2\tau^2)} \approx \frac{4\pi\varkappa}{\varepsilon_\infty}\cdot\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad (1)$$

$$\tau = \frac{1}{2\nu}\cdot e^{U/\kappa T}. \qquad (2)$$

Здесь: ω—частота внешнего поля, $\varkappa$—удельная поляризуемость, ν—усредненная частота колебаний ионов решетки, U—величина потенциального барьера между местами локализации.

Условия максимума для частотных и температурных зависимостей имеют вид:

$$\omega_{max} \approx \frac{1}{\tau}, \qquad (3)$$

$$T_{max} = \frac{U}{\kappa \ln(2\nu/\omega)} . \qquad (4)$$

Если не учитывать температурную зависимость $\varkappa$ $\left(\varkappa \sim \frac{1}{T}\right)$, то значение $\operatorname{tg}\delta_{max}$ не зависит от температуры и частоты внешнего поля:

$$\operatorname{tg}\delta_{max} = \frac{2\pi\cdot\varkappa}{\varepsilon_\infty} . \qquad (5)$$

2. Диэлектрическая релаксация в рамках теории теплоемкости Эйнштейна

Как известно, основные положения теории теплоемкости Эйнштейна заключаются в следующем:

1. Все атомы твердого тела колеблются с одинаковой частотой $\left(\nu_E = \frac{\kappa\,\Theta_E}{h}\right.$, где Θ_E — характеристическая температура Эйнштейна$\left.\right)$ и имеют энергию $E = n\cdot h\cdot\nu_E\ (n = 0, 1, 2\ldots)$.

2. При тепловом равновесии отношение чисел заполнения двух соседних энергетических уровней n и $(n+1)$ равно $e^{-h\nu_E/\kappa T}$. В этом случае сумма состояний имеет вид:

$$N = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\nu_E/\kappa T}. \qquad (6)$$

Если U—высота потенциального барьера между местами локализации, то осуществить перескок способны только ионы, обладающие энергией

$$E_1 = n_1\cdot h\cdot\nu_E \geqslant U.$$

Поэтому вероятность перескока для каждого слабо связанного иона будет пропорциональна отношению числа состояний N_1 с энергией E_1 к общему числу состояний N и частоте колебаний ν_E.

$$W_E = \nu_E\cdot\frac{N_1}{N} . \qquad (7)$$

Учитывая, что

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{nx} = \frac{1}{1-e^x}; \qquad \sum_{n=0}^{n_1} e^{nx} = \frac{1-e^{(n_1+1)x}}{1-e^x},$$

где

$$X^x = -\frac{h\nu_E}{\kappa T},$$

получим

$$N_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{nx} - \sum_{n=0}^{n_1} e^{nx} = \frac{e^{(n_1+1)x}}{1-e^x}; \qquad (8)$$

тогда

$$W_E = \nu_E\cdot e^{(n_1+1)x} \approx \nu_E\cdot e^{-\frac{U+h\nu_E}{\kappa T}} \qquad (9)$$

и окончательно время релаксации запишется в виде

$$\tau = \frac{1}{2W_E} = \frac{1}{2\nu_E}\cdot e^{\frac{U+h\nu_E}{\kappa T}} . \qquad (10)$$

Нетрудно видеть, что при высоких температурах $(h\nu_E \ll \kappa T)$ выражение (10) переходит в уравнение (2). При низких температурах множитель $e^{h\nu_E/\kappa T}$ значительно увеличивает τ, т. е. сдвиг частотного пика $\mathrm{tg}\,\delta$ при изменении температуры происходит быстрее, чем в классической теории. Положение температурного пика $\mathrm{tg}\,\delta$ практически не испытывает дополнительных изменений, так как обычно $h\nu_E \ll U$:

$$T_{\max} = \frac{U + h\nu_E}{\kappa \cdot \ln(2\nu_E/\omega)}. \tag{11}$$

Однако при определении энергии активации по значению $T_{\max}$ в области низких температур необходим корректный выбор ν_E.

3. Диэлектрическая релаксация в рамках теории теплоемкости дебая

Согласно теории теплоемкости Дебая в твердом теле, состоящем из N атомов, функция распределения частот колебаний атомов имеет вид:

$$f(\nu) = \frac{12\pi}{c^3} \cdot \nu^2. \tag{12}$$

c—скорость звуковых волн. Число возможных колебаний составляет $3N$.

$$\int\limits_0^{\nu_D} f(\nu)\, d\nu = \frac{4\pi}{c^3}\nu_D^3 = 3N, \tag{13}$$

$$\nu_D = \frac{\kappa\,\Theta_D}{h},$$

где Θ_D — характеристическая температура Дебая.

При $T \geqslant \Theta_D$ в кристалле возбуждены все возможные колебания решетки. При $T < \Theta_D$ возбуждаются только те колебания, для которых справедливо соотношение:

$$h\nu \leqslant \kappa T. \tag{14}$$

Число возбужденных колебаний в этом случае

$$\int\limits_0^{\nu_T} f(\nu)\, d\nu = \frac{4\pi}{c^3}\nu_T^3; \qquad \nu_T = \frac{\kappa T}{h}.$$

Тогда вероятность перескока иона в соседнюю потенциальную яму будет пропорциональна плотности возбужденных колебаний в направлении перескока.

$$W_D \sim \frac{1}{3} \cdot \frac{\nu_T^3}{\nu_D^3} = \frac{T^3}{3\,\Theta_D^3}. \tag{15}$$

Поскольку квантовый характер низкотемпературных колебаний учтен в условии (14), дальнейший расчет можно провести обычным путем. Можно показать, что при $T < \Theta_D$ эффективная частота колебаний

$$\nu_{\text{эф}} = \frac{3}{4} \cdot \nu_T = \frac{3}{4} \cdot \frac{\kappa T}{h}. \tag{16}$$

Тогда вероятность перескока иона в единицу времени и время релаксации запишутся в виде:

$$W_D = \frac{T^3}{3\Theta_D^3} \cdot \nu_{эф} \cdot e^{-U/\kappa T}, \tag{17}$$

$$\tau = \frac{1}{2W_D} = \frac{2 \cdot h \cdot \Theta_D^3}{\kappa \cdot T^4} \cdot e^{U/\kappa T}. \tag{18}$$

Таким образом, учет температурной зависимости спектра фононовых колебаний твердого тела приводит к резкому увеличению времени релаксации при понижении температуры. Можно показать также, что выше температуры Дебая формула (18) трансформируется в выражение (2).

4. Заключение

Итак, применение теорий теплоемкости Эйнштейна и Дебая к расчету низкотемпературной диэлектрической релаксации приводит к качественно одинаковому результату: время релаксации при понижении температуры возрастает быстрее, чем это следует из обычной теории диэлектрической релаксации Дебая. Что же касается температурного интервала применимости предложенных трактовок, то для оценки его пока не имеется достаточного количества экспериментальных данных по изучению поведения диэлектриков при низких температурах. Анализ тепловых свойств моноатомных твердых тел показывает, что теория Эйнштейна хорошо описывает поведение теплоемкости при не очень низких температурах. Теория Дебая, напротив, точнее описывает процессы при очень низких температурах. Разумно предположить, что подобная картина будет наблюдаться и в отношении диэлектрической релаксации. Что же касается кристаллов типа NaCl, то здесь более приемлемым является представление спектра колебаний в виде суперпозиции дебаевского и эйнштейновского спектров, причем согласие с экспериментом улучшается, если имеется большое различие в массах анионов и катионов [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Фрелих. Теория диэлектриков. ИЛ., М., 1960.
2. А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ., М., 1962.
3. Г. И. Сканави. Физика диэлектриков (область слабых полей), ГТТИ, М., 1949.
4. Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. ГИТТЛ, М.-Л., 1949.
5. Ч. Киттель. Введение в теорию твердого тела. Физматизд., М., 1963.
6. Т. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Физматгиз, М.-Л., 1963.
7. Nordwood M. H., Briscol C. V. Phys. Rev., 1958, 112, 1, 45.