

05

Диэлектрические характеристики

$\text{Al}_{1.1}\text{Be}_{0.6}\text{B}_{22}$

© А.И. Шелых, В.Н. Гурин, С.П. Никаноров, Л.И. Деркаченко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 июня 2006 г.

Исследовались монокристаллические образцы соединения AlBeB_{22} , для которого характерно большое содержание атомов в единице объема. Измерения проводились на высоких и низких частотах электромагнитных колебаний 10^{13} – 10^{14} и 10^2 – 10^5 Hz соответственно. Отмечен значительный вклад в поляризуемость от смещения электронных оболочек относительно ядер. Это приводит к большим значениям показателя преломления. Например, для длины волны $0.64 \mu\text{m}$ он равен 3.12 ± 0.05 , достигая рекордных значений для твердых тел в области их прозрачности. В области низких частот определяющим для диэлектрических характеристик является сравнительно высокая проводимость материала, который является примесным полупроводником с проводимостью p -типа.

PACS: 77.22.-d

Химические элементы, которые расположены в начале периодической системы, такие как Be, B, C и соединения на их основе, образуют специфическую группу твердых тел. Она характеризуется небольшой плотностью, высокой твердостью (алмаз, карбид бора), теплопроводностью (BeO) и другими особенностями.

Обоснование специфики таких материалов находят в результате анализа химической связи в них. Существенным обстоятельством, возможно, является и то, что для них характерно большое содержание атомов в единице объема твердого тела. Для алмаза, например, такая концентрация N является предельной для твердых тел, а для бора она более чем в три раза превышает концентрацию атомов в германии. Не исключено, что такая особенность может проявиться в некоторых свойствах рассматриваемых материалов.

Можно ожидать, в частности, что это обстоятельство будет способствовать увеличению объемной поляризуемости, так как N непосред-

ственно связано с диэлектрической проницаемостью ϵ и показателем преломления n . Эта связь определяется формулой Клаузиуса–Моссотти и ее оптическим аналогом формулой Лоренц-Лорентца соответственно [1].

В данной работе исследовались диэлектрические характеристики $\text{Al}_{1.1}\text{Be}_{0.6}\text{B}_{22}$. Это соединение получено раствор-расплавным методом из расплава Al в виде небольших по размерам (около 1–2 mm) кристаллов темно-красного цвета. Кристаллическая структура, основу которой составляет каркас из атомов бора, как в $\alpha\text{-AlB}_{12}$, относится к тетрагональной симметрии класса 422 (D_4) [2].

Специфика s – p -гибридизации электронных оболочек атомов бора способствует образованию ряда соединений. Так, например, получены кристаллы $\text{AlBe}_{0.8}\text{B}_{24.2}$ [3], $(\text{Al,Be})\text{Be}_{12}$ [4], $\text{Al}_{0.1}\text{Be}_{0.7}\text{B}_{22}$ [5], $\text{Al}_{0.9}\text{Be}_{0.1}\text{B}_{12}$ [6], структура которых близка к структуре $\alpha\text{-AlB}_{12}$. В них, как и в $\alpha\text{-AlB}_{12}$, сохраняется каркас из атомов бора, а вакансии в нем заполняются дополнительными атомами Al и Be.

Частичное заполнение таких вакансий связывают с большой дефектностью этих соединений. Дополнительная дефектность возникает при их синтезе. Так, в исследованных образцах мы иногда наблюдали микровключения растворителя алюминия, захваченные кристаллами при их росте. Включение таких проводящих частиц в матрицу кристалла изолятора может повлиять на его диэлектрические свойства.

Диэлектрические характеристики $\text{Al}_{1.1}\text{Be}_{0.6}\text{B}_{22}$ изучались нами в области высоких 10^{13} – 10^{14} Hz и низких 10^2 – 10^5 Hz частот соответственно.

В области высоких частот электромагнитных колебаний, включая также видимый диапазон, поляризация возникает в результате смещения электронных оболочек атомов относительно их ядер. Проявляется она в показателе преломления, который связан с диэлектрической проницаемостью плохо проводящего материала соотношением Максвелла: $\epsilon = n^2$. Для диапазона частот, граница которого соответствовала длинам волн света 0.6 и 1.4 μm нами получены значения $n = 3.2$ и 2.8 соответственно, а для лазерного источника света с $\lambda = 0.64 \mu\text{m}$ — $n = 3.12 \pm 0.05$. Для более длинных волн от 2 до 9 μm $n = 2.9$ [6]. Значения показателя преломления $n \sim 3$, возможно, являются рекордными для твердых тел, прозрачных в красной части видимого спектра. Это обстоятельство, которое приводит к сильному блеску кристаллов, и высокая твердость могут представлять интерес для оценки их ювелир-

ных свойств. Наблюдаемая значительная электронная поляризуемость в исследованных кристаллах качественно согласуется с ожидаемой зависимостью ее от N .

Между высокими и низкими частотами, т. е. промежуточной области, действуют и другие механизмы поляризации. Так как нижнему пределу высоких частот соответствует значение $\varepsilon_{\infty} = 9$, а верхнему пределу низких частот, равному 10^5 Hz, соответствует $\varepsilon = 17$ (рис. 1), то дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость в промежуточной области частот определяется разностью приведенных величин и равен 8. Этот вклад, в принципе, может быть связан с ионной и ориентированной (дипольной) компонентами поляризуемости.

Первая из них связана с колебаниями решетки и, если определен соответствующий им спектр поглощения $\alpha(\lambda)$, то ионная поляризуемость определяется выражением $n - 1 = 2/\pi^2 \int_0^{\infty} \alpha(\lambda) \cdot d\lambda$ [7]. Поскольку мы не располагаем таким спектром для наших кристаллов, то воспользуемся данными $\alpha(\lambda)$ для близкого по составу соединения $(AlBe)B_{22}$, которые приведены в работе [6], для соответствующих длин волн $2-26 \mu m$. Как показали вычисления, вклад от колебаний решетки незначителен и равен $n - 1 = 0.1$. Полученный результат не удивителен, так как основу соединения составляет каркас бора, в котором при колебаниях решетки не возникают дипольные моменты (все атомы одинаковы) и соответствующее им поглощение $\alpha(\lambda) \rightarrow 0$.

Вторая компонента определяется дипольной поляризуемостью и может вносить вклад в ε как в промежуточной области частот, так и в диапазоне низких частот. Экспериментально этот механизм поляризации иногда проявляется в плохо проводящих материалах в виде экстремума на частотной зависимости диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = f(\nu)$. В случае его появления и при дополнительных измерениях при разных температурах можно сделать некоторые выводы о природе таких диполей. С этой целью нами проведены измерения, которые охватывали только часть диапазона: 10^2-10^5 Hz. Результаты измерений $\text{tg } \delta$ и ε одного из кристаллов на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 Hz и частотная зависимость фазового угла φ , с последующим определением $\delta = (90 - \varphi)$ для другого образца, представлены на рис. 1.

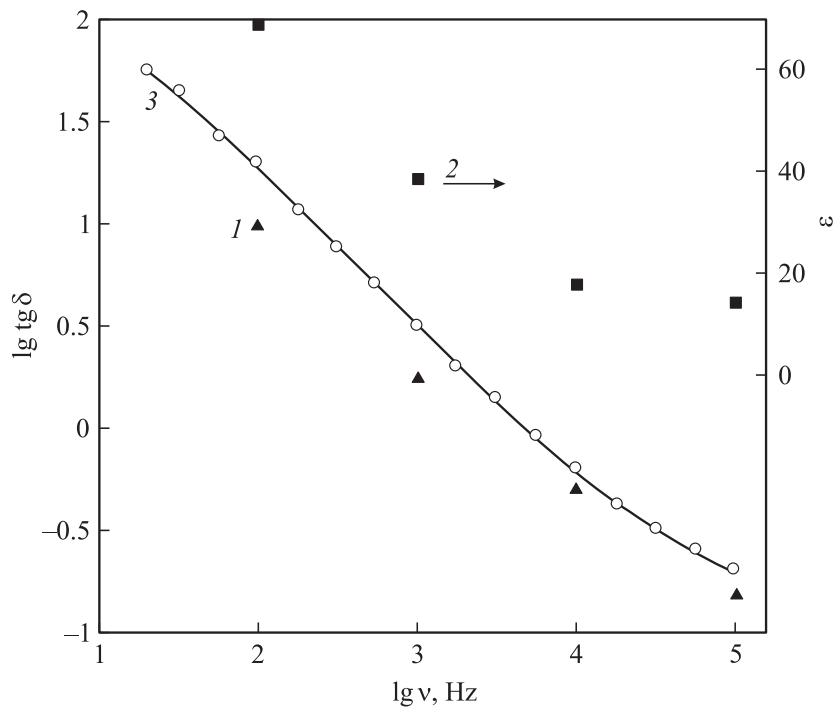


Рис. 1. 1, 2 — диэлектрические потери и проницаемость соответственно на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 Hz, 3 — зависимость потерь от частоты, полученная при измерениях фазового угла $\text{Al}_{1.1}\text{Ve}_{0.6}\text{B}_{22}$.

Приведенные результаты измерений не выделяют экстремумов на частотной зависимости потерь. Эта зависимость близка к той, которая характеризует конденсатор, параллельно которому подключено активное сопротивление: $\text{tg } \delta \sim (2\pi\nu \cdot RC)^{-1}$. В координатах рис. 1 это должно приводить к графику в виде прямой линии: $\log \text{tg } \delta \sim |k| \log \nu$ с наклоном $|k| \approx 1$ при условии, что проводимость $\sigma \sim R^{-1}$ и диэлектрическая проницаемость $\varepsilon \sim C$ не зависят от частоты. Для $\text{Al}_{1.1}\text{Ve}_{0.6}\text{B}_{22}$ это условие не выполняется, величина ε уменьшается с ростом частоты (рис. 1), что приводит к частичному отклонению графика от прямой линии.

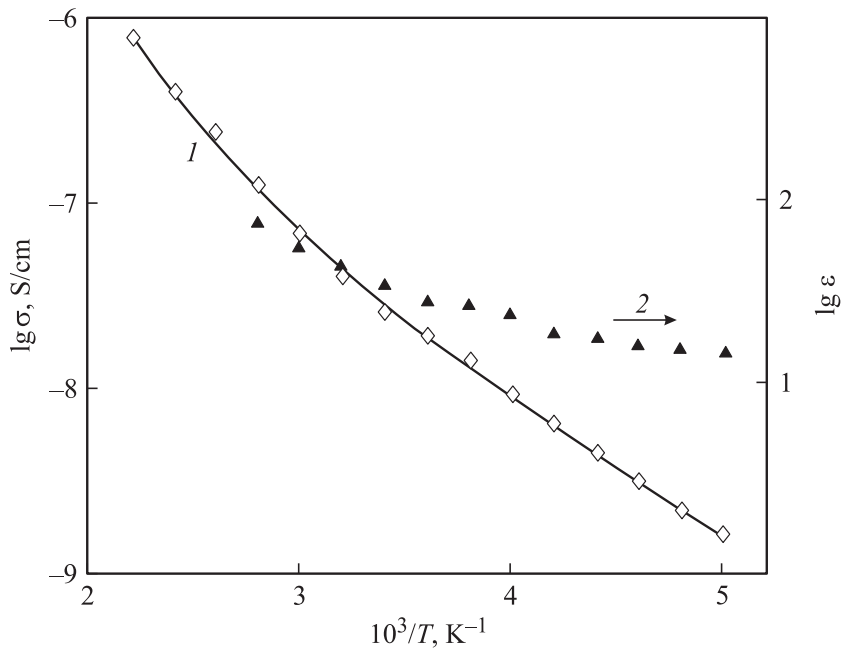


Рис. 2. Температурная зависимость: 1 — удельной электропроводности, 2 — диэлектрической проницаемости $Al_{1.1}Ve_{0.6}B_{22}$.

Кристаллы $Al_{1.1}Ve_{0.6}B_{22}$, диэлектрические характеристики которых изучались, являются полупроводником p -типа (по знаку термоэдс). Удельная проводимость их меняется с температурой по закону $\sigma \sim \exp(-E/2kT)$, где $E \sim 0.53$ eV (рис. 2). На этом рисунке также отмечен некоторый рост ϵ с повышением температуры. Эти измерения проведены на частоте 10^3 Hz.

Работа поддержана программой Президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“ (Подпрограмма № 2 „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“, проект № 3.2, 2006 г.).

Список литературы

- [1] *Brown W.F.* / Handbuch der Physik. Springer-Verlag, 1956. Band XVII. S.1.
- [2] *Gurin V.N., Korsukova M.M., Kuzma Yu.B., Chaban N.F., Nechitailov A.A.* // Proc. 9th Int. Sympos. on Boron, Borides and related Compounds / Ed. H. Werheit. Univ. Duisburg. September 21–25, 1987. P. 275–276.
- [3] *Krogman K., Becher H.J.* // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. 1972. V. 392. Iss. 3. P. 197–208.
- [4] *Becher H.J., Rethfeld H., Mattes R.* // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. 1975. V. 414. Iss. 3. P. 203–210.
- [5] *Higashi I.* // J. Less-Common Metal. 1979. V. 67. Iss. 1. P. 7–12.
- [6] *Golikova O.A., Kazanin M.M., Orlov V.M., Tkalenko E.N., Fedorov M.I.* // J. Less-Common Metals. 1979. V. 67. Iss. 3. P. 363–366.
- [7] *Moss T.S.* Optical properties of semiconductors 1959. London. Butterworths Scientific publications.