

УДК.537.226.4-546.65.641

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СТРУКТУРАХ ТИПА  $M_3Ln(EO_4)_2$   
Ибрагимов Ш. Б., Мусакаев Р. Р., Умарова М. А., Турабов М.Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова  
Ташкент, Республика Узбекистан

**Аннотация.** В работе проведены температурно-частотные исследования соединений на основе редкоземельных элементов, определены такие параметры как, время релаксации, длина диполя, энтропия. Показана корреляция полученных параметров в ряду редкоземельных элементов. С помощью метода диэлектрической дисперсии определен поляронный механизм переноса.

**Ключевые слова:** редкоземельный элемент, частота, диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость, энтропия.

DIELECTRIC RELAXATION IN  $M_3Ln(EO_4)_2$  TYPE STRUCTURES  
Ibragimov Sh., Musakaev R., Umarova M., Turabov M.Tashkent State Technical University  
Tashkent, Republic of Uzbekistan

**Annotation.** In this work, temperature-frequency studies of compounds based on rare earth elements were carried out, parameters such as relaxation time, dipole length, and entropy were determined. The correlation of the obtained parameters in the series of rare earth elements is shown. Using the dielectric dispersion method, the polaron transfer mechanism was determined.

**Key words:** rare earth element, frequency, dielectric loss, dielectric constant, entropy.

Адрес для переписки: Ибрагимов Ш. Б., ул. Университетская, 2, г. Ташкент 100095, Республика Узбекистан, e-mail: tstu\_info@tdtu.uz

**Введение.** За последнее время с развитием нанотехнологии, микроэлектроники и материаловедения перспективность получения новых двойных соединений на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), элементов I и V группы периодической системы и использования их в науке и технике стало весьма актуальным. Типичными представителями таких перспективных материалов являются двойные и тройные соединения редкоземельных элементов типа  $M_3Ln(EO_4)_2$  (где M – K, Rb; Ln-РЗЭ; Э – P, V) для которых отсутствуют сведения об электрических и диэлектрических свойствах.

**Методы исследований.** Высокое удельное сопротивление ( $\rho = 10^{-8} - 10^{-10}$  Ом·см) синтезированных соединений на основе двойных ванадатов редкоземельных элементов  $M_3Ln(EO_4)_2$  дает нам возможность применить метод диэлектрической спектроскопии для более глубокого анализа процессов переноса. Для исследования диэлектрических свойств данных материалов были измерены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ). Также, параметром, характеризующим диэлектрические свойства материалов является температурно-частотная зависимость диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ).

**Результаты и их обсуждение.**

Как показали исследования, наблюдаемые зависимости имеют релаксационный характер, т. е. с повышением температуры максимум потерь сдвигается в область высоких частот. Согласно модели Дебая, температурная зависимость максимумов выражается уравнением в виде

$$\epsilon' = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_c$  – статическая, а  $\epsilon_\infty$  – оптическая диэлектрическая проницаемость. Из уравнения (1) видно, что максимум  $\epsilon''$  наблюдается при условиях  $\omega\tau = 1$ . Из зависимости  $\ln\omega_{\max}$  от  $T^{-1}$  была определена энергия активации процесса релаксации, которая связана с временем релаксации следующим видом

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (2)$$

Вычислены значения  $\Delta E$  и  $\tau$  для соединений с различными редкоземельными ионами.

Одним из возможных релаксаторов, создающих потери, описываемые моделью Дебая, как и в случае прыжковой проводимости, является разновалентные ионы ванадия. На этот факт указывает значение энергии активации процесса релаксации ( $\Delta E$ ), которая примерно равна по величине с энергией активации прыжковой проводимости, за счет ионов  $V^{4+}$  ( $W_m$ ) ( $\Delta E = 0,25 - 0,35$  эВ,  $W_m = 0,3 - 0,4$  эВ) [1].

Появление ионов  $V^{4+}$ , как было показано, связано кислородными дефектами - анионными вакансиями, которые возникают в процессе высокотемпературного отжига. Электрическая компенсация этих дефектов происходит благодаря понижению валентности расположенных вблизи с анионной вакансией катионов. И этим создается условие для электронного обмена между соседними с вакансией катионами, что приводит к релаксационной поляризации.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости может служить для исследований степени структурной упорядоченности диэлек-

трика. Как известно свободная энергия  $A$  характеризует ту работу, которую система может произвести при постоянной температуре ( $A=U-TS$ , где  $U$  – внутренняя энергия,  $S$  – энтропия системы). Рассматривая случай  $S = f(T)$  и используя уравнение Максвелла для плотности электрической энергии при поляризации диэлектрика, получим выражение для энтропии

$$S = S_0(T) + d\varepsilon/dT \cdot E^2/8\pi.$$

Отсюда видно, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости существенно сказывается на изменении энтропии. Если  $E$  увеличивается при нагревании, т. е.

Анализ полученных температурно-частотных зависимостей  $\text{tg}\delta$ , а вместе с ним и  $\varepsilon''$ , в представленных релаксационных процессах согласно положениям Дебая позволил определить ряд параметров, характеризующих данное явление. Так, если представить соотношение в виде

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2},$$

то параметр  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_c - \varepsilon_\infty$ , называемый релаксационной напряженностью, определяется такими величинами как  $P$ -дипольный момент и  $N$ -концентрация релаксирующих зарядов [4] с соотношением

$$\Delta\varepsilon = \frac{N^2 p^2}{2E_0 k T}. \quad (4)$$

Таким образом, была определена величина  $l$  (в данном случае эффективная длина диполя), которая выражается в виде  $P = q \cdot l$ , где  $q$  – заряд электрона. Длина диполя лежит в пределах от 68 Å до 105 Å в зависимости щелочного металла входящего в состав соединений.

Как известно [2, 3], температурная зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь может служить для исследований степени структурной упорядоченности твердых тел,

которые связаны с такими термодинамическими параметрами как энтальпия ( $\Delta H$ ) и свободная энергия системы ( $\Delta F$ ). Данная теория ведет к соотношению между временем релаксации ( $\tau$ ) и свободной энергией системы в виде

$$\Delta H = 2,303 RT \lg \left( \frac{kT\tau}{h} \right), \quad (5)$$

где  $\Delta F$  – свободная энергия активации для дипольной релаксации,  $k$  – постоянная Больцмана и  $h$  – постоянная Планка. Эти соотношения указывают на построение зависимости  $\lg(\tau \cdot T)$  от  $T^{-1}$ , которая дает приблизительно прямую линию (отношение наклона которой равен  $\Delta H/R$ ), из которой можно определить значение  $\Delta H$ .

Используя соотношение (5) можно определить свободную энергию в виде [3].

$$\Delta H = 2,303 RT \lg(kT\tau/h) \quad (6)$$

Из зависимости  $\lg(\tau \cdot T)$  от  $T^{-1}$  вычислена величина энтальпии активации для соединений как  $K_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$  так и  $\text{Rb}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$  типа. Как оказалось, наблюдается некоторая корреляция между энтальпией и степенью заполнения  $4f$ -орбит редкоземельного иона, а также с видом щелочного металла входящего в состав соединения.

#### Литература

1. Электрофизические свойства и строение двойных ванадатов лантаноидов / Ш. Б. Ибрагимов // Узб. физ. журн. – 1993. – № 1. – С. 79–81.
2. Панченко, Т. В. Диэлектрическая релаксация в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{SiO}_7$ : Ст. / Т. В. Панченко, Л. М. Карпова, В. М. Дуда // ФТТ. – 2000. – Т. 42, вып. 4. – С. 671.
3. Денисова, Л. Т. Синтез и исследование высоко-температурной теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  / Л. Т. Денисова, Н. А. Белоусова // Изв. АН РФ, Неорган. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 181–184.
4. Спектры ЭПР  $\text{V}^{4+}$  в двойных ванадатах  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  / Ш. Б. Ибрагимов [и др.] // Узб. физ. журн. – 1992. – № 4. – С. 106–107.